

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto  
Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial

**FABRICO RÁPIDO INDIRECTO DE FERRAMENTAS  
COMPÓSITAS A PARTIR DE MODELOS DE  
PROTOTIPAGEM RÁPIDA**

PEDRO VASCO DA SILVA MAGALHÃES E VASCONCELOS

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto  
para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Mecânica

Realizada sob a supervisão do Professor Doutor Fernando Jorge Lino Alves da  
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Departamento de  
Engenharia Mecânica e Gestão Industrial

Porto, Outubro de 2004

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto  
Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial

Financiamento:

Fundo Social Europeu no âmbito do concurso Público 4/5.3/PRODEP/2000, pedido de financiamento nº 1012.004, da medida 5/acção 5.3 – Formação Avançada de Docentes do Ensino Superior submetido pela Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Viana do Castelo.

Programa Operacional Ciência, Tecnologia, Inovação da Fundação para a Ciência e a Tecnologia (POCTI/EME/41199/2001).



**União Europeia**  
**Fundo Social Europeu**





## **Agradecimentos**

### **IPVC-ESTG e PRODEP**

- Dispensa de serviço docente e concessão do estatuto de Bolseiro do PRODEP III, Formação Avançada para o Ensino Superior, Formação de Docentes para o Ensino Superior no período 2000/03.

### **FCT / FEDER**

- Programa Operacional Ciência, Tecnologia, Inovação da Fundação para a Ciência e a Tecnologia (POCTI/EME/41199/2001 - Development of Indirect Rapid Tooling Process Based in Polymeric Matrix Composites).
- Fundo Social Europeu no âmbito do concurso Público 4/5.3/PRODEP/2000, pedido de financiamento nº 1012.004, da medida 5/acção 5.3.

### **FEUP - INEGI**

- Professor Doutor Fernando Jorge Lino Alves: amizade e supervisão exercida ao longo de todo este trabalho.
- Eng.º. Rui Neto (Director do CETECOFF-INEGI): facilidades concedidas relativamente aos materiais e equipamentos utilizados.
- Professor Doutor Torres Marques e Professora Doutora Teresa Duarte: revisão da tese de dissertação.
- Engenheiros Bártolo Paiva, Ricardo Paiva, Paula Henrique, técnicos Fernando Moreira, Sertório Lares, Armanda Teixeira e outros colaboradores do INEGI: ajuda e colaboração no trabalho experimental desenvolvido nas instalações do CETECOFF.
- Eng.º António Gomes (CETECOP): colaboração prestada na preparação de provetes em chapa de alumínio e apoio na utilização da máquina de medir por coordenadas.
- CEMACOM: colaboração prestada nos ensaios de caracterização mecânica. De registar a colaboração partilhada com o Eng. Rui Oliveira relativa aos ensaios de caracterização de fibras, fragmentação e emissão acústica.
- CETRIB: colaboração prestada nos ensaios ao desgaste e medição de rugosidades.
- Professor Doutor Dias Rodrigues: colaboração prestada nos ensaios Charpy instrumentado.

### **ISEP**

- Prof. Doutor António Magalhães e Eng.º João Silva pela colaboração prestada nos ensaios Charpy instrumentado e ensaios de corte.



### **UM – Departamento de Polímeros**

- Prof. Doutora M. Conceição Paiva: aplicação da estatística de Weibull através de uma aplicação em Fortran.

### **CEMUP**

- Prof. Doutor Carlos Sá: orientação e colaboração no trabalho de medição estereológica em microscopia óptica (software PAQI), microscopia electrónica SEM e análises XPS.

### **INETI**

- Prof. Doutor António Osório e Eng.º António Silva: participação na determinação das condutividades térmica dos compósitos.

### **INEB - Instituto de Engenharia Biomédica**

- Prof. Doutor Fernando Monteiro e Dra. Isabel Amaral: colaboração prestada na medição de ângulos de contacto

### **Faculdade de Ciências do Dep. de Química da UP**

- Prof. Doutores Ribeiro da Silva e Luís Santos: colaboração prestada em ensaios DSC.

### **Laboratórios da ESTG**

- Prof. Dra. Preciosa Pires e Dra. Élia Fernandes: apoio na preparação de produtos químicos para preparação de amostras e esclarecimentos na área da Química.

- Eng.<sup>os</sup> Manuel Ribeiro e António Labrincha: apoio dado nas análises térmicas e análises granulométricas.

### **M. J. Amaral**

- Execução do aparelho de corte.

### **Iberomoldes**

- Eng.º Henrique Paulo Neto, Eng.<sup>a</sup> Cristina Beltrão e Eng.º Rui Sousa: realização dos ensaios de injeção e controlo dimensional dos moldes.

## Resumo

O rápido desenvolvimento e a facilidade de acesso a programas de CAD associados às tecnologias de Prototipagem Rápida (RP) e de Fabrico Rápido de Ferramentas (RT) foram fundamentais para dar um novo impulso às tecnologias de moldação baseadas em resinas. Os gabinetes de Design e Desenvolvimento de Produto das empresas recorrem a sistemas de RT para a produção de moldes protótipos em resinas de silicone, poliuretano e epoxy, para citar as resinas mais comuns. Estes moldes protótipo permitem obter entre dezenas e centenas de peças para análise e inspecção visual, geométrica e dimensional e frequentemente também protótipos funcionais. Particularmente nesta última aplicação, são usados compósitos de base epoxídica que permitem executar moldes para a injeção de termoplásticos que resistem às altas pressões e temperaturas do ciclo de injeção. Naturalmente, a duração destes moldes compreendida entre 100 e 1000 ciclos é inferior à dos moldes metálicos. Como o desenvolvimento de um produto industrial raramente exige um número de protótipos superior a 200, pode concluir-se que estas tecnologias estão bem ajustadas para esta aplicação específica.

Após uma revisão bibliográfica sobre o estado de arte das tecnologias de prototipagem rápida e fabrico rápido de ferramentas e os aspectos que controlam a selecção de materiais, o processamento e a caracterização dos materiais compósitos de matriz epoxídica, produziram-se materiais compósitos convencionais, carregados com diferentes concentrações de partículas de alumínio e materiais compósitos híbridos constituídos por partículas de alumínio e fibras moídas. Estes compósitos, além de serem caracterizados com diferentes tipos de ensaios laboratoriais, foram também testados numa máquina industrial de injeção de termoplásticos. Foram estudadas com detalhe as condições de processamento, as variações dimensionais do processo, as variações da resistência mecânica e resistência ao desgaste com a temperatura e a condutividade térmica, de forma a produzirem-se moldes com propriedades optimizadas e garantir uma maior longevidade.

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram que os compósitos híbridos com fibras de vidro moídas, quando processados em condições adequadas de vácuo, exibem características mecânicas e térmicas mais promissoras que os compósitos convencionais (epoxy carregada com partículas de alumínio) empregues no fabrico de moldes de injeção de termoplásticos.

Com este trabalho pretende-se contribuir para a implementação e optimização desta tecnologia de fabrico rápido de ferramentas permitindo às empresas obter protótipos com tempos e custos reduzidos, reduzir o “time-to-market” e aumentar assim a sua competitividade.

## Abstract

The rapid development and the easy accessibility to CAD programs associated to the Rapid Prototyping (RP) and Rapid Tooling (RT) technologies were fundamental to give a new development to the resin tooling. The Design and Product Development departments of the companies use RT systems for the production of prototypes moulds in silicone, polyurethane and epoxy resins, to mention the most more commons. These prototype moulds allow the production of dozens to hundreds parts for visual aids, geometric and dimensional analysis, and frequently, also thermoplastic functional prototypes. Particularly, for this last application, epoxy based composites are used to manufacture moulds for thermoplastic injection, that can withstand the high pressures and temperatures of the injection cycle. Naturally, the expected life of these moulds lies between 100 and 1000 cycles and is significantly lower than the one obtained with the conventional metallic moulds. As the development of an industrial product rarely demands a number of parts higher than 200 prototypes, it can be concluded that these technologies are very attractive and well adjusted for this specific application.

After a bibliographical revision of the state of art of the rapid prototyping and rapid tooling technologies and the aspects that control the materials selection, the processing and the characterization of the epoxy based composite materials, conventional composites were produced, filled with different aluminium particles concentrations and hybrid composite materials composed by aluminum particles and milled fibres. These composites, besides characterized with different types of laboratory tests, they were also tested in an industrial thermoplastic injection machine. The processing conditions, dimensional variations of the process, mechanical strength and the wear resistance variations with the temperature, and the thermal conductivity were studied with detail aiming to produce moulds with optimized properties, and ensuring a larger durability.

The results obtained in this work demonstrate that the hybrid composites with reinforced milled glass fibres, when processed in appropriate vacuum conditions, exhibit more promising mechanical and thermal characteristics than the conventional composites (aluminium filled epoxies) employed in the manufacture of thermoplastic injection moulds.

It is the aim of this work to contribute for the implementation of this indirect rapid tooling technology as a viable alternative for manufacturing prototypes with reduced time and costs, allowing companies to reduce the "time-to-market" and increase their competitiveness.

## Résumé

Le rapide développement et l'accès facile à des programmes de CAD et l'apparition récente des technologies de Prototypage Rapide (RP) et Outillage Rapide (RT) ont été fondamentaux pour octroyer un nouvel élan aux technologies de moulage basées en résines. Les départements de Dessin et Développement du Produit des entreprises utilisent des systèmes RT pour la production de moules prototypes en résines de silicone, polyurethane et epoxy, pour ne mentionner que les plus vulgaires. Ces moules prototype permettent d'obtenir douzaines ou centaines de pièces pour inspection et analyse visuelle, géométrique et dimensionnelle, ainsi que fréquemment des prototypes utilitaires. Dans cette dernière application, en particulier, sont utilisés des composites de base epoxy, lesquels permettent la fabrication de moules pour l'injection de thermoplastiques résistants aux hautes pressions et températures du cycle injection. Naturellement, la durée de ces moules, comprise entre 100 et 1000 cycles, est inférieure à celle des moules métalliques. Comme le développement d'un produit industriel rarement demande un nombre supérieur à 200 prototypes, nous pouvons déduire que ces technologies sont bien ajustées à cette application spécifique.

Après une révision bibliographique sur l'état de l'art en technologies de la prototypage rapide et de l'outillage rapide, les aspects qui contrôlent la sélection des matières, ainsi que sur la mise en oeuvre et la caractérisation des matériaux composites de matrice epoxy, on a produit des composites, chargés avec différentes concentrations de particules d'aluminium, et des composites hybrides constitués par des particules d'aluminium et des fibres broyées. Ces composites, caractérisés par divers types d'essais en laboratoire, ont aussi été testés dans des moules d'injection industrielle de thermoplastiques. Les conditions de mise en oeuvre, les variations dimensionnelles du processus, les variations de la résistance mécanique et de la résistance à l'usure due à la température, ainsi que la conductivité thermique, ont été étudiées avec détail pour produire des moules aux propriétés optimisées, à fin d'en assurer une plus large durée.

Les résultats de cette étude démontrent que les composites hybrides (renforcées par fibres de verre broyées), quand produits en conditions de vide appropriées, présentent des caractéristiques mécaniques et thermiques plus prometteuses que les composites conventionnels (epoxy chargée de particules d'aluminium) pour la fabrication de moules d'injection de thermoplastiques.

La présente recherche prétend apporter quelque contribution à la mise en oeuvre de cette technologie de l'outillage rapide comme alternative viable pour l'obtention de prototypes avec des temps et des

coûts restreints, permettant aux entreprises de réduire le temps de placement au marché, augmentant ainsi leur compétitivité.

## Lista de Símbolos

### 1. Alfabeto romano

$A_v$	- área por unidade de volume do reforço ou fase dispersa [ $m^{-1}$ ]
$C_p$	- calor específico [ $J^{\circ}K^{-1}Kg^{-1}$ ]
$C_s$	- deformabilidade do sistema [ $mN^{-1}$ ]
$C_f$	- deformabilidade da fibra [ $mN^{-1}$ ]
$d_f$	- diâmetro da fibra [m]
$E^*$	- módulo dinâmico ou complexo [Pa]
$E'$	- módulo de armazenamento ou elástico [Pa]
$E''$	- módulo de perdas ou viscoso [Pa]
$E_C$	- módulo elástico do compósito [Pa]
$E_f$	- módulo elástico da fibra [Pa]
$E_L$	- módulo elástico à tracção na direcção longitudinal [Pa]
$E_T$	- módulo elástico à tracção na direcção transversal [Pa]
$E_m$	- módulo elástico da matriz [Pa]
$E_p$	- módulo elástico da partícula [Pa]
$f$	- densidade de empacotamento de uma mistura de partículas
$f_G$	- densidade de empacotamento de partículas grandes
$f_p$	- densidade de empacotamento de partículas pequenas
$G_C$	- módulo elástico ao corte do compósito [Pa]
$G_m$	- módulo elástico ao corte da matriz [Pa]
$G_f$	- módulo elástico ao corte da fibra [Pa]
$K$	- condutividade térmica [ $Wm^{-1}K^{-1}$ ]
$k_i$	- constante cinética da reacção i
$l_C$	- comprimento crítico da fibra [m]
$l_f$	- comprimento da fibra [m]
$L_s$	- deformação sofrida pelo sistema de medida [m]
$L_f$	- deformação sofrida pela fibra [m]
$m_o$	- parâmetro de forma da distribuição de Weibull simples
$N_A(i)$	- número de secções por unidade de superfície [ $m^{-2}$ ]
$N_V(j)$	- número de esferas por unidade de volume [ $m^{-3}$ ]
$q$	- fluxo de calor por unidade de comprimento [ $Jm^{-1}$ ]
$R_m$	- resistência à tracção [Pa]
$S$	- área [ $m^2$ ]

$S_v$	- área de interface por unidade de volume do compósito [ $m^{-1}$ ]
$T_g$	-temperatura de transição vítrea [ $^{\circ}K$ ]
$T_{go}$	- temperatura de transição vítrea do monómero [ $^{\circ}K$ ]
$T_{g\infty}$	- temperatura de transição infinita (cura completa) [ $^{\circ}K$ ]
$T_{gGEL}$	- temperatura de transição vítrea de gelificação [ $^{\circ}K$ ]
$t$	- tempo [s]
$V$	- volume [ $m^{-3}$ ]
$V_i$	- fracção volumétrica do componente i
$V_f$	- fracção volumétrica de fibras
$V_p$	- fracção volumétrica de partículas
$X_G$	- fracção de partículas grandes (no estudo experimental, refere-se às partículas de alumínio da classe G)
$W_a$	- Trabalho de adesão [J]
$W_c$	- Trabalho de coesão [J]
$W_s$	- Taxa de desgaste específica [ $m^2N^{-1}$ ]

## 2. Alfabeto grego

$\alpha$	- coeficiente de difusividade térmica [ $m^2s$ ]
$\gamma_i$	- energia superficial da fase i [ $Jm^{-2}$ ]
$\gamma_{ij}$	- energia interfacial entre as fases i e j [ $Jm^{-2}$ ]
$\gamma_C$	- energia crítica de molhagem do sólido [ $Jm^{-2}$ ]
$\gamma_L$	- energia superficial do líquido [ $Jm^{-2}$ ]
$\gamma_S$	- energia superficial do sólido [ $Jm^{-2}$ ]
$\gamma_{SL}$	- energia interfacial sólido/ líquido [ $Jm^{-2}$ ]
$\gamma_V$	- energia superficial do vapor [ $Jm^{-2}$ ]
$\gamma(t)$	- deformação sinusoidal [m]
$\gamma_o$	- amplitude máxima da deformação [m]
$\gamma_{-APS}$	- aminosilano
$\delta$	- ângulo de fase [rad]
$\epsilon$	- deformação unitária
$\epsilon_L$	- deformação máxima na direcção longitudinal
$\epsilon_T$	- deformação máxima na direcção transversal
$\theta$	- ângulo de contacto [rad]
$\pi_c$	- pressão do vapor na superfície do sólido [Pa]

$\rho_i$	- densidade do componente i (m – matriz; f – fibra)
$\sigma(t)$	- tensão sinusoidal [Pa]
$\sigma'_o$	- amplitude máxima de uma tensão sinusoidal [Pa]
$\sigma_o$	- parâmetro de escala da distribuição de Weibull simples
$\sigma_L$	- resistência longitudinal à tracção de polímeros reforçados com fibras unidireccionais [Pa]
$\sigma_T$	- resistência transversal à tracção de polímeros reforçados com fibras unidireccionais [Pa]
$\sigma_\tau$	- desvio-padrão da resistência da interface fibra/matrix [Pa]
$\sigma_d$	- desvio-padrão do diâmetro da fibra [m]
$\sigma_o$	- desvio-padrão da resistência à tracção da fibra [Pa]
$\sigma^*$	- resistência à tracção de uma fibra com comprimento crítico [Pa]
$\tau$	- tensão de corte [Pa]
$\nu_c$	- coeficiente de Poisson do compósito
$\nu_1$	- coeficiente de Poisson máximo
$\nu_2$	- coeficiente de Poisson mínimo
$\nu_m$	- coeficiente de Poisson da matriz
$\nu_f$	- coeficiente de Poisson da fibra



## Lista de Abreviaturas

3DP	- impressão tridimensional (three dimensional printing)
AHEW	- peso equivalente de hidroxilos activos (active hydrogen equivalent weight)
BMI	- bismaleimida
BPA	- bisfenol A (bisphenol A)
C	- fibra de carbono
CFRP	- polímero reforçado por fibras de carbono (carbon fibre reinforced polymer)
CTE	- coeficiente de expansão térmico (coefficient of thermal expansion)
DGA	- amina diglicídica (diglycidyl amine)
DGEBA	- éter diglicídico de bisfenol A (diglycidyl ether of bisphenol A)
DMTA	- análise térmica mecânica dinâmica (dynamic mechanical thermal analysis)
DSC	- calorimetria de varrimento diferencial (differential scanning calorimetry)
DTA	- análise térmica diferencial (differential thermal analysis)
EA	- técnica de emissão acústica
EDM	- maquinagem por electroerosão
EEW	- peso equivalente de epóxido (epoxy equivalent weight)
EP	- epóxido
E-AP	- reacção do epóxido-amina primária
E-AS	- reacção do epóxido-amina secundária
E-E	- reacção de homopolimerização epóxido-epóxido
E-OH	- reacção de eterificação epóxido-grupo OH dos produtos de adição formados
FDM	- moldação por extrusão de plástico (fused deposition modeling)
FTIR	- espectroscopia de infra-vermelho por transformada de Fourier (Fourier transform infrared spectroscopy)
GFRP	- polímero reforçado por fibras de vidro (glass fibre reinforced polymer)
GC	- cromatografia gasosa (gas chromatography)
HM	- módulo alto (high modulus)
HS	- alta resistência (high strength)
IGC	- cromatografia gasosa inversa (inverse gas chromatography)
IM	- módulo intermédio (intermediate modulus)
ISS	- resistência de corte interfacial (interfacial shear strength)
LMT	- tecnologia de fabricação por camadas (layered manufacturing technology)
LOM	- fabrico de objectos por camadas (laminated object manufacturing)

LVDT	- sensores de relutância variável para medição de deslocamentos (linear variable differential transformer)
MW	- peso molecular (molecular weight)
PAN	- poliacrilonitrilo (polyacrylonitrile)
PEEK	- polieteretercetona (polyetheretherketone)
PEI	- polieterimida (polyetherimide)
PPS	- sulfeto de polifenileno (poly-phenylene sulphide)
PVD	- deposição física por vapor (physical vapour deposition)
PUR	- poliuretano (polyurethane)
RIM	- moldação de injeção reactiva (reaction injection moulding)
RTM	- moldação por transferência (resin transfer moulding)
RTV	- vulcanização à temperatura ambiente (room temperature vulcanizing)
SLA	- estereolitografia (stereolithography)
SM	- módulo normal (standard modulus)
SRIM	- moldação de injeção reactiva estrutural (structural reaction injection moulding)
STL	- formato de ficheiro de estereolitografia (stereolithography)
TGA	- análise térmica gravimétrica (thermogravimetry analysis)
TGDDM-	tetraglicidilmetilenedianilina (TGMDA)
TTT	- diagrama tempo, temperatura e transformação
UV	- radiação ultravioleta
V	- fibra de vidro
XPS	-espectroscopia por fotoelectrões de raios X (X-ray photoelectron spectroscopy)

## ÍNDICE

AGRADECIMENTOS .....	i
RESUMO .....	iii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	vii
ÍNDICE .....	xii
<b>Capítulo 1 - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 ENQUADRAMENTO .....	3
1.2 OBJECTIVOS.....	6
1.3 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO .....	7
<b>Capítulo 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>9</b>
2.1 PROTOTIPAGEM RÁPIDA .....	11
2.1.1 Ciclo de inovação no passado e no presente. O processo iterativo .....	11
2.1.2 Evolução dos sistemas de CAD e de RP .....	12
2.1.3 Uma fábrica numa caixa portátil.....	17
2.1.4 Versatilidade das tecnologias de RP .....	25
2.1.5 Classificação das Tecnologias RT .....	27
2.1.6 Análise de sistemas de RT e respectivas aplicações .....	32
2.2 COMPÓSITOS .....	38
2.2.1 Selecção da matriz .....	38
2.2.2 Propriedades das resinas poliméricos .....	41
2.2.2.1 Propriedades térmicas .....	42
2.2.2.2 Propriedades mecânicas .....	43
2.2.2.3 Propriedades químicas .....	44
2.2.3 Resinas termoplásticas de alta temperatura .....	45
2.2.4 Resinas termoendurecíveis .....	46
2.2.4.1 Introdução .....	46
2.2.4.2 Análise comparativa das resinas termoendurecíveis líquidas mais utilizadas em prototipagem e fabrico de moldes .....	48
2.2.5 Estrutura das Resinas Epoxídicas curadas com Aminas .....	59
2.2.5.1 Química da reacção de cura e estrutura de redes de epóxido baseadas em DGA e em DGEBA .....	59
2.2.5.2 Tipos de aminas .....	64
2.2.5.3 Gelificação, vitrificação e diagramas TTT .....	64

2.2.5.4	Influência da estrutura física nas propriedades mecânicas .....	66
2.2.6	Reforço de partículas metálicas .....	68
2.2.6.1	Empacotamento de pós. Misturas com diferentes granulometrias.....	68
2.2.6.2	Meios e técnicas de processamento .....	73
2.2.7	Reforço de fibras .....	73
2.2.7.1	Fibras de vidro .....	76
2.2.7.2	Fibras de carbono.....	79
2.2.7.3	Fibras de aramida.....	83
2.3	TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO DE MOLDES EM RESINAS .....	85
2.3.1	Moldes em resina de silicone.....	85
2.3.2	Moldes em resinas epoxídicas e de poliuretano.....	86
2.3.3	Requisitos exigidos a um molde de injeção de base polimérica. ....	88
2.3.4	Factores que afectam o funcionamento e a vida útil do molde de injeção.....	91
2.4	COMPORTAMENTO MECÂNICO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA	93
2.4.1	Comportamento viscoelástico da matriz polimérica.....	93
2.4.2	Compósitos reforçados com partículas .....	95
2.4.3.	Compósitos reforçados com fibras .....	97
2.4.3.1	Fibras contínuas .....	97
2.4.3.2	Fibras curtas.....	98
2.4.3.3	Modelos matemáticos para compósitos reforçados por fibras curtas orientadas aleatoriamente.....	101
2.4.3.4	Modos de rotura de compósitos reforçados por fibras curtas .....	103
2.5	ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO TERMOMECÂNICA E TÉRMICA DE MATERIAIS POLIMÉRICOS .....	104
2.5.1	Análises termomecânicas.....	104
2.5.1.1.	Termodilatometria .....	104
2.5.1.2.	Análise térmica mecânica dinâmica .....	105
2.5.2	Propriedades térmicas.....	110
2.5.2.1	Condutividade térmica.....	111
2.5.2.1.1	Método do fio quente.....	113
2.5.2.1.2	Método do fluxo de calor longitudinal blindado .....	116
2.6	CIÊNCIA DA SUPERFÍCIE E ADESÃO .....	117
2.6.1	Interfaces .....	117
2.6.2	Tensão superficial.....	117
2.6.3	Trabalho de coesão e adesão.....	117
2.6.4	Ângulo de contacto .....	118

2.6.5	Mecanismos de interacção molecular .....	121
2.6.5.1	Interacções de Van der Waals .....	121
2.6.5.2	Interacções químicas .....	122
2.6.5.3	Interacções electrostáticas .....	122
2.6.6	Técnicas químico-superficiais de caracterização de interfaces .....	122
2.6.6.1	Molhagem .....	122
2.6.6.2	Medição do potencial zeta .....	123
2.6.6.3	Cromatografia inversa .....	123
2.6.7	Teorias de adesão. Correlação entre a adesão fundamental e a adesão prática .....	125
2.6.8	Compósitos. interacção reforço/matriz .....	127
2.6.9	Geometria da fase de reforço .....	129
2.6.10	Tratamento superficial das fibras .....	129
2.6.10.1	Fibras de vidro .....	130
2.6.10.2	Fibras de carbono .....	131
2.7	ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO REFORÇO/MATRIZ .....	132
2.7.1	Interface partícula/matriz. ....	133
2.7.1.1	Ensaio ao corte adesivo (com junta de sobreposição) .....	133
2.7.1.2	Ensaio ao corte na direcção da espessura .....	135
2.7.2	Interface fibra –matriz .....	136
2.7.2.1	Resistência aparente ao corte interlaminar .....	138
2.7.2.2	Corte no plano axial das fibras .....	138
2.7.2.3	Ensaio micromecânicos .....	138
2.7.3	Teste de fragmentação de uma fibra .....	139
2.7.3.1	Princípio .....	139
2.7.3.2	Modelos de distribuição de tensões .....	141
2.7.3.2.1	Modelo de Cox .....	141
2.7.3.2.2	Modelo de Kelly Tyson .....	143
2.7.3.2.3	Crítica à validade dos modelos .....	145
2.7.3.3	Caracterização das fibras à tracção .....	148
2.7.3.3.1	Introdução .....	148
2.7.3.3.2	Análise estatística de Weibull .....	149
2.8	REFERÊNCIAS .....	153

<b>Capítulo 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	167
3.1 INTRODUÇÃO	169
3.2 MATERIAIS	171
3.2.1 Sistemas epoxídicos	171
3.2.2 Cargas metálicas	173
3.2.3 Fibras moídas	174
3.3 DETALHES EXPERIMENTAIS	175
3.3.1 Designação abreviada geral dos materiais estudados	175
3.3.2 Misturas de partículas de alumínio em compósitos de matriz epoxídica	175
3.3.3 Compósitos reforçados com fibras moídas	177
3.3.4 Estudo geométrico e granulométrico das partículas de alumínio	179
3.3.4.1 Imagens SEM	179
3.3.4.2 Materiologia quantitativa de imagem	179
3.3.4.3 Análise por dispersão de raios X	182
3.3.5 Técnicas e parâmetros de processamento dos compósitos de matriz epoxídica	182
3.3.5.1 Ciclo térmico de cura. Ensaio DSC	185
3.3.5.2 Agente anti-espuma	188
3.3.5.3 Porosidade	188
3.3.5.4 Custos	190
3.3.6 Controlo dimensional e geométrico	190
3.3.6.1 Método do plano dos mínimos quadrados	190
3.3.7 Ensaaios mecânicos	191
3.3.7.1 Ensaaios de flexão	192
3.3.7.2 Ensaaios de resistência ao impacto Charpy	192
3.3.7.3 Ensaaios de desgaste	194
3.3.7.4 Análise da Fractura	200
3.3.8 Ensaaios térmicos e termomecânicos	200
3.3.8.1 Condutividade térmica	200
3.3.8.1.1 Técnica do fio quente	200
3.3.8.1.2 Técnica do fluxo de calor longitudinal blindado	202
3.3.8.2 Termodilatometria	202
3.3.8.3 Coeficiente de expansão térmica linear	203
3.3.8.4 Análise térmica mecânica dinâmica	203
3.3.9 Estudo de interfaces	203
3.3.9.1 Interface partícula/matriz	204
3.3.9.1.1 Área interfacial (análise quantitativa de imagem)	205

3.3.9.1.2	Corte adesivo alumínio/resina (sobreposição de junta) .....	205
3.3.9.1.3	Corte na direcção da espessura .....	207
3.3.9.2	Determinação das dimensões das fibras moídas .....	208
3.3.9.3	Caracterização das fibras. Ensaio de tracção de monofilamentos .....	208
3.3.9.4	Estudo da interface fibra/matriz.....	212
3.3.9.4.1	Ensaio micromecânico de fragmentação .....	213
3.3.9.4.2	Emissão acústica (EA) .....	214
3.3.9.4.3	Resistência aparente ao corte interlaminar.....	215
3.3.9.4.4	Corte no plano axial das fibras.....	216
3.4	REFERÊNCIAS.....	218

#### **Capítulo 4 - RESULTADOS DO PROCESSAMENTO E ENSAIOS .....**

4.1	PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS RESINAS EPOXÍDICAS CARREGADAS COM ALUMÍNIO E FIBRAS MOÍDAS .....	223
4.1.1	Estudos preliminares de empacotamento das partículas de alumínio .....	223
4.1.2	Estudo geométrico e granulométrico das partículas de alumínio.....	225
4.1.2.1	Imagens SEM.....	225
4.1.2.2	Geometria das partículas (análise quantitativa de imagem).....	217
4.1.2.3	Distribuição granulométrica das classes finas de alumínio.....	218
4.1.3	Técnica de processamento das misturas de partículas metálicas com resinas .....	230
4.1.4	Capacidade de empacotamento das partículas de alumínio na matriz epoxídica.....	235
4.1.5	Processamento de compósitos com fibras moídas .....	236
4.1.6	Anti-espuma.....	237
4.1.7	Ciclo de cura. Ensaio DSC.....	238
4.1.8	Patamar de temperatura máxima de pós-cura (sistema A).....	240
4.1.9	Porosidade.....	241
4.1.10	Controlo dimensional e geométrico durante a cura.....	242
4.1.11	Custos.....	244
4.2	COMPORTAMENTO MECÂNICO E TÉRMICO DE COMPÓSITOS EPOXÍDICOS COM PARTÍCULAS DE ALUMÍNIO E FIBRAS MOÍDAS.....	246
4.2.1	Tenacidade e resistência ao impacto de compósitos epoxídicos carregados com alumínio .....	246
4.2.2	Comportamento mecânico e térmico dos compósitos híbridos reforçados com fibras moídas.....	252
4.2.3	Charpy instrumentado .....	252
4.2.4	Ensaio de desgaste .....	256
4.2.4.1	Desgaste abrasivo (Microabrasão por polimento metalográfico) .....	256

4.2.4.2	Tribómetro alternativo .....	258
4.2.4.2.1	Comportamento à fricção .....	258
4.2.4.2.2	Desgaste e topografia das superfícies desgastadas .....	260
4.2.4.3	Conclusões.....	269
4.2.5	Análise da fractura.....	271
4.2.6	Maquinabilidade .....	274
4.2.7	Comportamento mecânico dinâmico térmico .....	276
4.2.8	Condutividade térmica.....	278
4.2.9	Termodilatometria .....	280
4.2.9.1	Dilatogramas durante a cura .....	280
4.2.9.2	Coeficiente de expansão térmica .....	283
4.2.10	Modelos matemáticos para o módulo elástico .....	284
4.2.10.1	Materiais .....	285
4.2.10.1.2	Reforço por partículas.....	286
4.2.10.3	Reforço por fibras .....	289
4.2.10.4	Conclusões.....	291
4.3	ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DE INTERFACES .....	293
4.3.1	Caracterização da adesão partícula/matriz.....	293
4.3.1.1	Ensaio de resistência adesiva da interface em junta sobreposta.....	294
4.3.1.2	Ensaio ao corte na direcção da espessura .....	296
4.3.1.3	Extensão da interface (Metalografia quantitativa).....	297
4.3.1.4	Geometria da interface.....	299
4.3.2	Determinação das dimensões das fibras moídas.....	300
4.3.3	Caracterização das fibras. Ensaio de tracção de monofilamentos.....	301
4.3.4	Caracterização da adesão fibra –matriz .....	307
4.3.4.1	Ensaio micromecânico de fragmentação .....	307
4.3.4.2	Resistência aparente ao corte interlaminar .....	311
4.3.4.3	Corte no plano biaxial das fibras .....	312
4.3.5	Discussão dos resultados .....	313
4.3.6	Conclusões.....	318
4.4	REFERÊNCIAS .....	319
 <b>Capítulo 5 - PRODUÇÃO DE MOLDES E ENSAIOS.....</b>		<b>323</b>
5.1	DESIGN DE MOLDES BASEADOS EM RESINAS EPOXÍDICAS.....	325
5.2	EXECUÇÃO DOS MOLDES MONOBLOCOS EM COMPOSITOS AF E AFV .....	327



5.2.1	Ensaio de injeção .....	329
5.2.2	Qualidade das peças injectadas .....	331
5.2.3	Qualidade das cavidades moldantes.....	333
5.2.4	Resultados .....	333
5.2.4.1	Anomalias de funcionamento .....	333
5.2.4.2	Avaliação do ciclo de injeção.....	334
5.2.4.3	Qualidade das peças injectadas .....	336
5.2.4.4	Qualidade das cavidades moldantes.....	337
5.2.4.5	Custo .....	340
5.2.5	Conclusões .....	342
5.3	REFERÊNCIAS.....	343
<b>Capítulo 6 – CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS .....</b>		<b>345</b>
6.1	CONCLUSÕES .....	347
6.2	TRABALHOS FUTUROS .....	351
<b>ANEXOS .....</b>		<b>353</b>
I	A Indústria de moldes em Portugal.....	355
II	Caracterização molecular das resinas utilizadas .....	357
III	Análise quantitativa de imagem microscópica baseada no método de Cruz-Orive .....	360
IV	Determinação do erro de planeza.....	364
V	Resultados dos ensaios à flexão e ao impacto.....	366
VI	Resultados dos ensaios ao desgaste .....	373
VII	Resultados dos ensaios de condutividade térmica .....	376
VIII	Aparelho de corte de punção deslizante.....	377
IX	Resultados dos ensaios de tracção das fibras e tratamento estatístico de Weibull .....	378
X	Teste de Kolmogorov-Smirnov (K-S).....	386
XI	Moldes-protótipo executados.....	388
XII	Determinação dos custos dos moldes baseados em resinas epoxídicas .....	391
XIII	Moldes metálicos baseados em moldações cerâmicas (microfissuração por ignição)....	392
XIV	Lista de actividades desenvolvidas no âmbito do doutoramento .....	395

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO



## 1.1 ENQUADRAMENTO

Entre os desafios que caracterizam o mercado actual, destacam-se a existência de mais nichos de mercado, mais variações de produtos e ciclos de vida mais curtos.

Para se sobreviver nesta economia de mercado marcada pela concorrência e pela globalidade, procura-se envolver no processo de desenvolvimento do produto, os departamentos de design, engenharia, marketing e produção, o que constitui uma conhecida metodologia industrial designada por engenharia concorrente ou simultânea.

A prototipagem rápida (RP) consiste numa família de modernas tecnologias que geram objectos sólidos tridimensionais sob o controlo de um computador. Apesar da designação se referir ao maior campo de aplicação que é a prototipagem industrial, os equipamentos de RP permitem também o fabrico de ferramentas e o fabrico directo de produtos unitários ou em pequenas séries.

No processo de desenvolvimento de produto são frequentemente exigidos protótipos funcionais geométricos, funcionais e tecnológicos para simulação e testes. Neste caso, devem ser produzidas algumas dezenas ou centenas de protótipos. Como estas tecnologias são baseadas em modelos virtuais de CAD, é possível produzir uma ferramenta, por exemplo, um molde de injeção, através do qual se possam produzir pequenas séries de protótipos. Nestes casos particulares, as tecnologias RP são conhecidas por Fabrico Rápido de Ferramentas (RT-Rapid Tooling).

A popularidade da RP relativamente aos métodos tradicionais de fabricação manual de modelos baseia-se na capacidade de produzir com rigor e rapidamente peças complexas. Os tradicionais longos períodos de vários meses gastos na concepção e desenvolvimento de um novo produto, anteriores à decisão da sua aceitação pela empresa, podem agora ser substituídos por semanas, por vezes, mesmo dias, poupando muito tempo e dinheiro. Infelizmente, só uma gama relativamente restrita de materiais é que podem ser usados para produzir protótipos com as técnicas de RP. Consequentemente, embora a visualização e a verificação geométrica/dimensional seja possível, os testes funcionais de protótipos por vezes não são possíveis devido às diferentes propriedades físicas (mecânicas e térmicas) exibidas pelo protótipo e pelo produto fabricado. Entretanto, há a necessidade posterior de reduzir o tempo de colocação do produto no mercado, encurtando não só a fase de desenvolvimento, mas também a fase de industrialização. Por estas razões, as tecnologias de RP estão agora a evoluir para o RT.

Apesar de no nosso País ainda existirem muitas empresas que desconhecem as potencialidades da RP, a verdade é que, a nível mundial, o estágio de evolução destas tecnologias é tão grande que,

actualmente, as empresas pretendem a conjugação da RP com as tecnologias de RT no sentido de acelerar todo o circuito de produção industrial. Testando precocemente e simultaneamente em várias fases de desenvolvimento do produto, modelos de conceito, protótipos funcionais, protótipos técnicos e pré-séries, é possível agrupar sinergias que incrementam a concretização do conceito de engenharia concorrente.

As ferramentas metálicas são as que garantem maior durabilidade (vazamento, projecção metálica, electrodeposição, etc.) e asseguram ciclos térmicos de processamento mais curtos devido à sua elevada condutividade térmica. No entanto, a produção de ferramentas metálicas envolve elevados custos e complexas operações, tais como processamento a altas temperaturas e maquinagem de precisão. Torna-se, assim, premente recorrer a processos menos onerosos, com tempos de colocação no mercado mais curtos e permitindo também a validação da ferramenta. Esta necessidade pode ser colmatada por processos indirectos simples e económicos de RT, como as resinas com cargas metálicas ou baseadas em projecção metálica (Fig. 1.1). Antes dos anos 90, a principal limitação destas tecnologias baseadas em resinas e projecção metálica era a produção do modelo que, caso fosse trabalhado por corte, tinha custos e tempos de execução semelhantes aos gerados pela maquinagem de um molde em aço convencional. O aparecimento das tecnologias de RP, permitindo a produção de modelos com tempos e custos reduzidos, veio estimular a produção de moldes por estas técnicas, convertendo-as assim em alternativas mais competitivas.



**Figura 1.1** (a) Molde de terminal Multibanco em compósito de base epoxídica; (b) Molde de sola de sapato obtido pela técnica de pulverização metálica. O CETECOFF (Unidade de Fundição e Novas Tecnologias), onde o trabalho de investigação foi realizado, é uma unidade do INEGI (Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial) cuja

actividade envolve estudos de inovação técnica e de transferência de novas tecnologias para a indústria de fundição. Desde 1997 que o Centro tem dedicado um grande esforço de investigação nas novas tecnologias de RP e RT, no sentido de as aplicar no fabrico de modelos, protótipos, pré-séries de peças e ferramentas. Tem dado apoio a um elevado número de empresas portuguesas, contribuindo para o aumento da sua competitividade, pela redução de custos e tempos de colocação no mercado de novos produtos e melhoria do respectivo design. Esta actividade tem ainda sido acompanhada por um esforço notável de divulgação destas tecnologias junto às empresas, institutos, associações profissionais e instituições de ensino com as quais tem estabelecido frequentemente acordos de cooperação.

O presente trabalho de investigação insere-se nestes objectivos de inovação tecnológica que o INEGI se propõe concretizar com vista a apoiar o desempenho e a competitividade das empresas industriais.

## 1.2 OBJECTIVOS

Com este trabalho pretende-se fabricar rápida e economicamente, utilizando métodos indirectos, ferramentas inovadoras em resinas compósitas, a partir de modelos **CAD**. As ferramentas obtidas poderão ser utilizadas em processos tais como a injeção e termoformação de diferentes tipos de termoplásticos.

Para atingir estes objectivos, o trabalho foi conduzido segundo as seguintes linhas gerais:

- Incorporação de aditivos e reforços nas matrizes epoxídicas para obter propriedades específicas, visando melhorar a resposta aos requisitos técnicos destes materiais compósitos destinados à produção de moldes de injeção. Investigando e caracterizando o binómio processos/materiais, melhorar as características mecânicas e térmicas, reprodutibilidade, estabilidade dimensional e durabilidade da ferramenta compósita;
- Estudo profundo das relações existentes entre as propriedades macroestruturais e microestruturais, tendo em conta os resultados obtidos com diferentes tipos de ensaios.
- Ensaio, avaliação e caracterização de moldes produzidos em compósitos de matriz epoxídica testados máquina industrial de injeção de termoplásticos.

As ferramentas produzidas neste projecto não permitirão realizar o mesmo número de ciclos das ferramentas metálicas convencionais, de custo mais elevado, mas serão adequadas para produzir protótipos funcionais, pré-séries, etc., em plástico, em tempos muito mais curtos do que com os obtidos com processos convencionais.

Pretende-se, assim, dar às empresas poder de antecipação na colocação de produtos no mercado, o que permitirá maior agressividade e competitividade nos diferentes mercados internacionais.

### 1.3 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

A parte introdutória da dissertação consta de um capítulo de introdução e de uma revisão bibliográfica. No capítulo 1 faz-se a introdução da investigação desenvolvida na presente tese, apresentando-se o enquadramento, objectivos e plano de actividades e o presente tópico (organização da dissertação).

A revisão bibliográfica, incluída no capítulo 2, está organizada partindo do geral para o particular, de modo a dar uma perspectiva lógica, alargada e compreensível do enquadramento da investigação. Parte-se de conceitos e estado da arte das tecnologias de RP e RT, abordando-se seguidamente os compósitos poliméricos utilizados em RT. Em relação a estes últimos, apresenta-se a selecção da matriz (propriedades, o processo de cura e a relação da estrutura física com as propriedades mecânicas), das partículas de alumínio e das fibras, os requisitos exigidos para um molde de injeção e os ensaios de caracterização termomecânica e térmica. A problemática das interfaces é apresentada no capítulo 2.6 (Ciência da superfície e adesão). Por fim, são apresentados os ensaios de caracterização da interface reforço-matriz e o método usado para o tratamento estatístico dos resultados.

Numa segunda parte aborda-se o trabalho experimental realizado. No capítulo 3 descrevem-se os materiais utilizados, as resinas epoxídicas, pó de alumínio e fibras de carbono e vidro e os detalhes experimentais. No capítulo 4 são apresentados os resultados relativos ao processamento dos materiais, ensaios mecânicos, ensaios térmicos e termomecânicos, ensaios de caracterização de interfaces e propõe-se um modelo semi-empírico para o módulo de elasticidade dos compósitos reforçados com partículas e fibras moídas. Nesta fase, discutem-se os resultados, na tentativa de obter relações que permitam ampliar o conhecimento do comportamento dos materiais estudados. A finalizar o estudo experimental apresenta-se o capítulo 5 relativo à produção de moldes e aos ensaios de injeção de polímeros.

No capítulo 6 apresentam-se as conclusões deste trabalho, bem como as perspectivas futuras de investigação nesta área.





## Capítulo 2

# REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

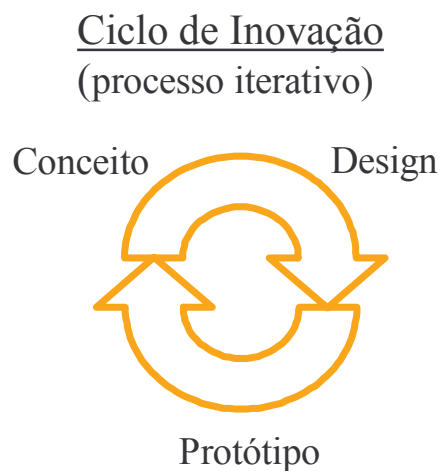


## 2.1 PROTOTIPAGEM RÁPIDA

### 2.1.1 Ciclo de inovação no passado e no presente. O processo iterativo

Os avanços tecnológicos actuais têm libertado o homem de esforços físicos intensos e de tarefas monótonas e repetitivas, deslocando as suas energias e inteligência para o processo a montante do ciclo produtivo em que os conceitos de design assumem preponderância. Esta fase em que se processa o desenvolvimento de novos produtos é caracterizada por uma elevada complexidade de factores que exigem criatividade, inteligência, experiência, planeamento e gestão, qualidades e funções que dificilmente as máquinas podem responder adequadamente. No entanto, vão surgindo em número crescente meios tecnológicos de apoio que facilitam muito as tarefas complexas que os designers e os projectistas enfrentam na sua actividade criativa.

Tanto no passado como no presente, o processo de inovação exige iteração (figura 2.1). O processo de desenvolvimento de um produto parte de conceitos ou ideias. Na fase de design é necessário seleccionar materiais e definir configurações que devem suportar determinadas cargas e desempenhar tarefas específicas. O resultado da materialização destas configurações é um protótipo, que pode assumir uma natureza virtual ou física. Este protótipo deve ser submetido a uma avaliação qualitativa ou quantitativa. No início parte-se de uma configuração grosseira que é submetida a alterações e análises repetidas de um modo iterativo, até que os requisitos do design sejam satisfeitos, o que permite obter uma configuração optimizada.



**Figura 2.1** O processo iterativo é característico do ciclo de inovação.

Neste contexto deve-se esclarecer a diferença entre análise e design. Análise é um processo determinístico, isto é, quando aplicado a uma configuração determinada avalia o seu comportamento [Jones, 1998]. Design não é um processo determinístico, mas sim um método iterativo de selecção de uma configuração entre uma ampla série de alternativas ou soluções possíveis.

Uma diferença fundamental entre um processo artesanal e um processo industrial actual reside no tempo consumido durante as fases de concepção e design. No passado, um produto artesanal com um design bem sucedido podia levar anos ou décadas até atingir um bom desempenho. Actualmente exige-se a máxima compressão temporal possível com custos reduzidos (tabela 2.1). Frequentemente, o custo destas iterações restringe o seu número, pelo que se tem procurado meios de acelerar este processo a baixo custo.

**Tabela 2.1** Ciclo de inovação no passado e no presente [Vasconcelos, 2002b].

Passado	Presente
Recursos tecnológicos artesanais; qualidade dependente da experiência e da capacidade do operador	Automatização
Concepção e desenvolvimento realizados por via intuitiva e experimental	Soluções integradas (design, prototipagem, análise e simulação, gestão de dados, fabrico de ferramentas, produção)
Inventor	Equipa multidisciplinar; engenharia simultânea
Processos iterativos longos	Processos iterativos rápidos e de baixo custo
Mercados locais e regionais	Mercados globais

### 2.1.2 Evolução dos sistemas de CAD e de RP

Desde a Pré-história que o Homem utiliza os esboços e desenhos 2D para exprimir e comunicar ideias, conceitos e mensagens. Estes constituem um meio natural de comunicação efectiva e rápida e uma ferramenta acessível e económica que os designers utilizam constantemente para materializar, propor e potenciar soluções.

O aparecimento de meios informáticos sofisticados e potentes tem mudado radicalmente os processos e métodos de desenvolvimento de novos produtos, nas áreas de design conceptual e de design de produção.

Os programas de CAD que estão na base desta transformação cada vez se aproximam mais do utilizador, oferecendo interfaces acessíveis, intuitivas e que até simulam o processo de esboço manual que os designers realizam durante a sua pesquisa criativa.

Assiste-se assim ao abandono progressivo dos tradicionais processos baseados em desenho técnico 2D e à sua substituição por sistemas informáticos de CAD capazes de gerar modelos de sólidos tridimensionais.

As apresentações em imagens fotorealistas e animações por computador contribuem para alterar a atitude do cliente e, por vezes, evitar a elaboração de protótipos mais ou menos dispendiosos. Com os avanços e aperfeiçoamentos dos programas informáticos surge assim o conceito de prototipagem virtual (VP), como uma alternativa à prototipagem física.

A prototipagem virtual, ao permitir a realização de análises e simulações em fases precoces do processo de desenvolvimento de um produto, tem-se revelado uma excelente ferramenta ao serviço do design.

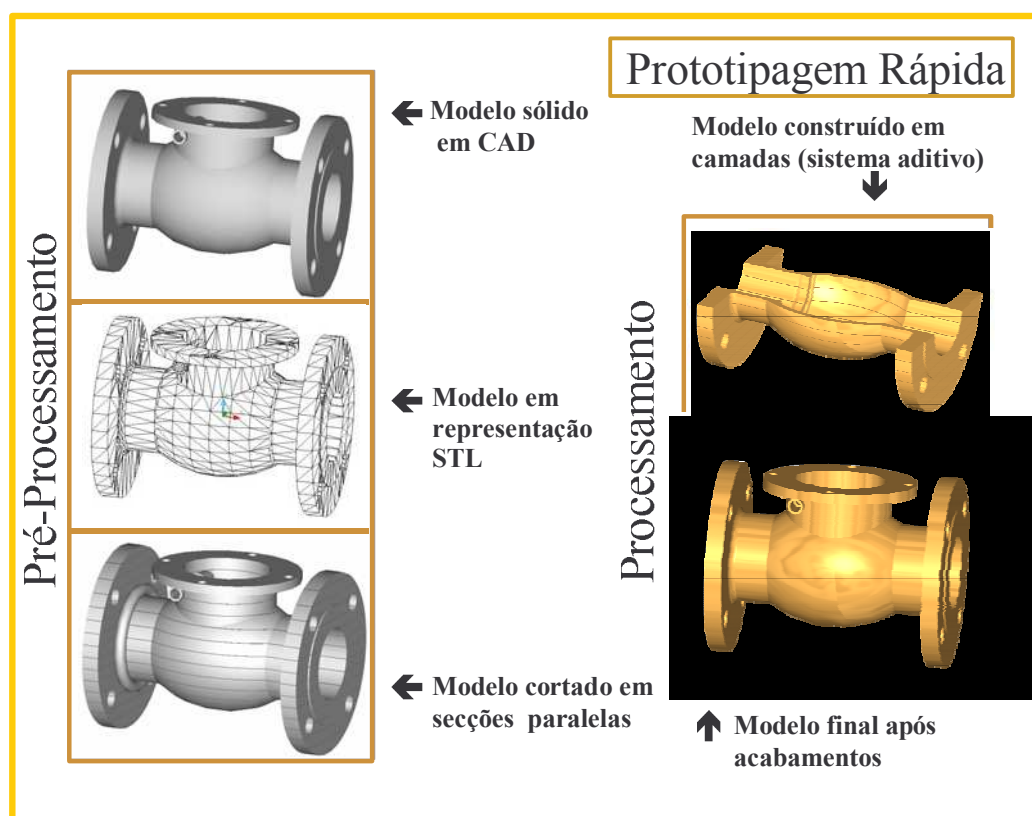
Os programas de CAD podem associar-se a outras aplicações especializadas permitindo criar uma solução global para o desenvolvimento e fabrico do produto (figura 2.2). É o caso das modernas técnicas conhecidas sob a designação de sistemas de RP que permitem a elaboração de protótipos e pré-séries com tempos de resposta às solicitações do mercado muito reduzidos [Lino e Neto, 2000; Lino et al., 2001; Neto et al., 2001; Jacobs, 1996].



**Figura 2.2** Os sistemas CAD que integram os sistemas de prototipagem virtual constituem a base das novas tecnologias de RP [Vasconcelos et al., 2002b].

Os processos RP permitem obter protótipos directamente de um desenho de CAD e assim ter um modelo físico com as vantagens indiscutíveis sobre as de um modelo virtual. Neste contexto, à expressão popular que diz “uma imagem vale por mil palavras” poderá sugerir-se que “um modelo físico vale por mil imagens”.

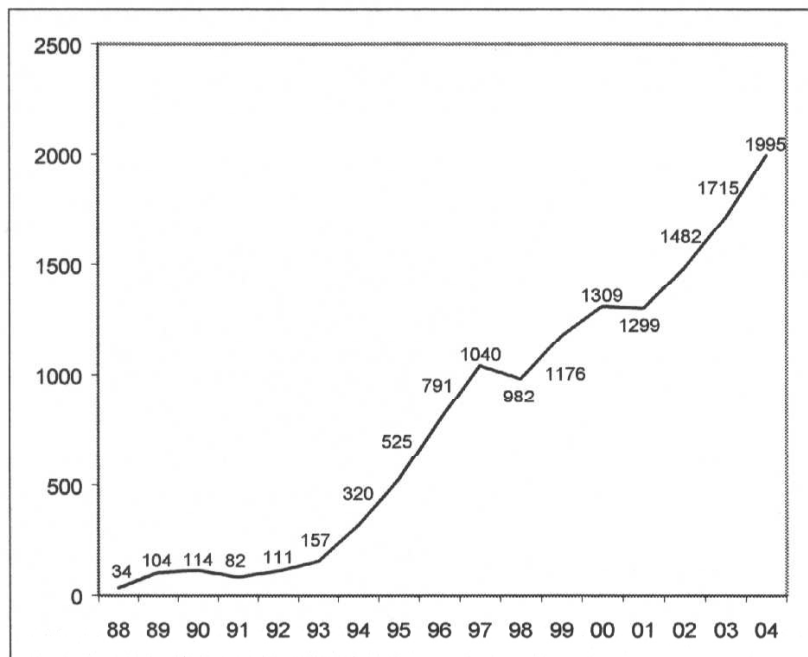
Num sentido amplo do termo, a prototipagem rápida abarca um conjunto de tecnologias de modelação física para produzir rapidamente modelos e protótipos a partir da informação de desenhos do modelo gerados em CAD 3D e de dados obtidos por outros sistemas de digitalização. Numa fase de pré-processamento, o modelo sólido em CAD é convertido em representação STL (malha triangular superficial). Em seguida, através do software do equipamento de RP, este modelo é cortado em planos paralelos (“slicing”) cuja distância corresponde à espessura da camada a ser depositada pela tecnologia aditiva (figura 2.3). Esta representação constitui a base das tarefas de planeamento do processamento aditivo, que se traduzem em instruções da máquina que dirige o processo de fabrico e que são realizadas quase integralmente pelo software específico do fabricante.



**Figura 2.3** Fases de pré-processamento e processamento aditivo das tecnologias de prototipagem rápida [Vasconcelos et al., 2001].

Pode-se afirmar que, de uma forma simplificada, os sistemas de RP são para os sistemas de CAD uma espécie de impressoras 3D.

A primeira tecnologia de RP apareceu em 1987 e foi designada por Estereolitografia (3D Systems, USA). Este processo consiste na solidificação de camadas de polímero líquido, sensível aos UV, através da radiação de um laser. Nos anos subsequentes, o mercado de RP cresceu a uma média anual de 40% [Wholers, 2001]. Actualmente, há um grande número de processos patenteados, mas só um pequeno grupo está comercialmente disponível. As vendas anuais representam cerca de 200 milhões de euros [Wholers, 2003]. O gráfico da figura 2.4 mostra a evolução das vendas anuais destes equipamentos a nível mundial, em que se pode destacar o bom ritmo de crescimento na década de 90, com excepção do ano de 1998 em que as vendas sofreram um decréscimo. O ritmo actual de crescimento tem vindo a decrescer.

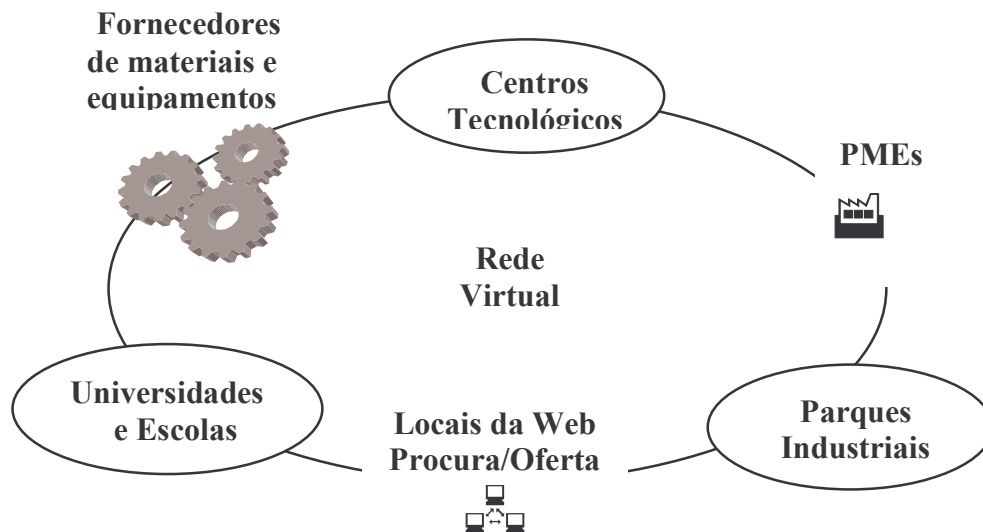


**Figura 2.4** Evolução do número de sistemas de RP anualmente vendidos mundialmente [Wholers, 2003].

Em Portugal, o primeiro projecto industrial – PO-Prototyping - surgiu no período de 1994/97 e o 1º projecto nacional – RNPR (Rede Nacional de Prototipagem Rápida) – decorreu no período 1997-2000, em que participou também o INEGI. Este último projecto visou a implementação de uma Rede



Nacional de Prototipagem Rápida, envolvendo instituições de I&D e parceiros industriais (PMEs), como se pode ver na figura 2.5 [Araújo e Soares, 2002]. Actualmente, está a decorrer outro projecto nacional com características semelhantes do anterior – FRF (Fabrico Rápido de Ferramentas) – cujo início remonta a 2002, mas que incide agora mais na parte de produção de ferramentas. No nosso país existem, actualmente instalados, mais de 14 equipamentos de RP.



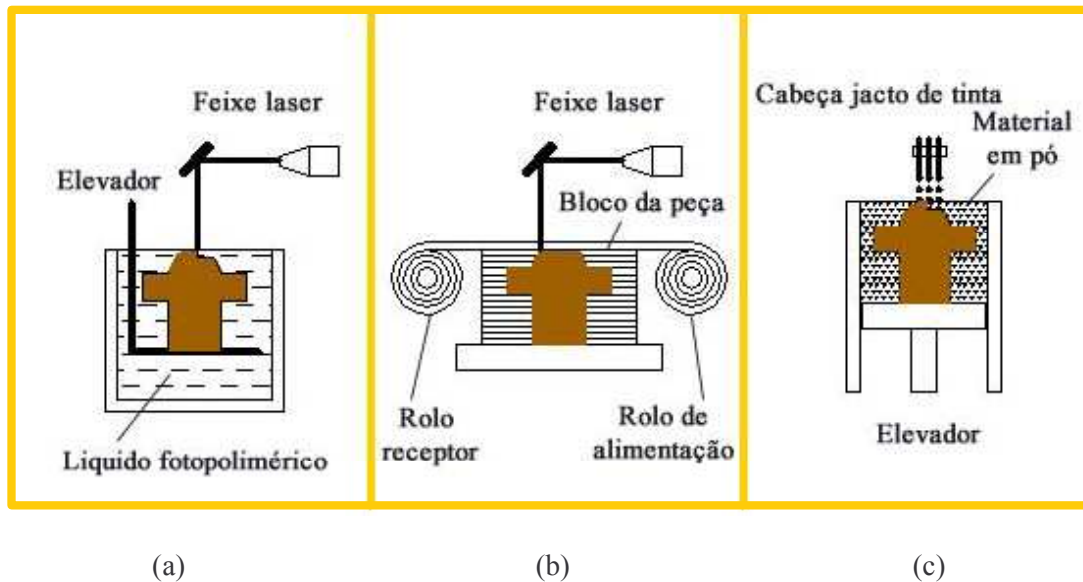
**Figura 2.5** Estrutura da Rede Nacional de Prototipagem Rápida que permitiu reforçar as tecnologias de RP em Portugal, promovendo o seu desenvolvimento e utilização na indústria em geral [<http://www2.uninova.pt/rnpr/>].

Os sistemas de RP comercialmente mais conhecidos podem ser agrupados em 3 categorias [Thomas,1997], tendo em conta a técnica utilizada na criação das camadas (figura 2.6):

- Processo de cura selectiva de camadas;
- Processo de deposição de ligante/extrusão;
- Processo de corte de folhas de um material de construção.

Nos processos de cura selectiva de camadas, um laser percorre a superfície de cada camada provocando a cura de uma resina líquida fotosensível, Estereolitografia (SLA – Stereolithography) ou

iniciando a fusão de um material em pó muito fino, Sinterização Selectiva por Laser (SLS – Selective Laser Sintering).



**Figura. 2.6** Sistemas de RP: (a) Processo de cura selectiva por camadas (SL); (b) Processo de corte de folhas (LOM); (c) Processo de deposição por gotas (3DP) [Vasconcelos et al., 2002b].

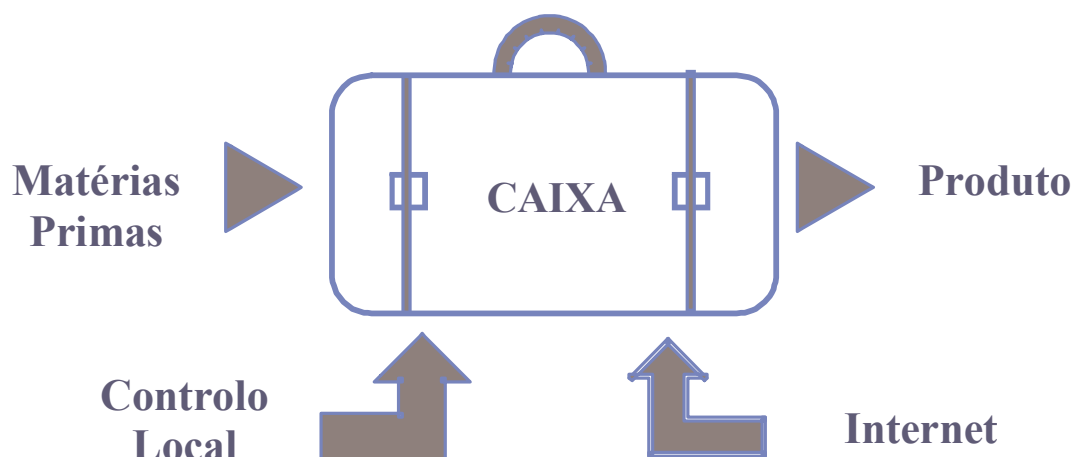
Nos processos de deposição de ligante, um ou vários bicos depositam um ligante em pequenas gotas sobre um material em pó que ao consolidar forma as camadas, Impressão Tridimensional (3DP – Three Dimensional Printing). Este grupo engloba também um sistema que possui uma cabeça extrusora que deposita um termoplástico fundido que solidifica rapidamente ao entrar em contacto com a camada anterior, Extrusão de Plástico (FDM – Fused Deposition Modeling).

Nos processos baseados no corte de folhas de um material de construção, as secções da peça são recortadas, empilhadas e ligadas entre si, Fabrico de Objectos por Camadas (LOM – Laminated Object Manufacturing).

### 2.1.3 Uma fábrica numa caixa portátil

As técnicas de RP promovem a engenharia concorrente, e oferecem um potencial elevado para uma mais rápida resposta às necessidades do mercado, criando um novo factor de competitividade. Actualmente, existe outro conceito inovador e atractivo que relaciona as máquinas RP com uma

fábrica numa caixa portátil (figura 2.7). Este conceito (que traduz a conversão directa e automática de um material em bruto numa peça acabada, através de um equipamento de dimensões reduzidas) foi primeiro materializado nos finais dos anos quarenta, em que os primeiros computadores com comando numérico computarizado (CNC) começaram a operar. Nestes processos, o material de um bloco sólido é desbastado por um processo de corte, tal como fresagem, torneamento ou electroerosão (EDM), sob controlo digital. No entanto, materiais e formas complexas são difíceis ou impossíveis de fabricar com estas tecnologias e podem apresentar elevados custos de produção. Uma grande quantidade de material, removido durante a operação de corte, é desperdiçada. A maquinagem de formas complexas exige elevados tempos de corte e exige capacidades especializadas na programação de complexas trajectórias das ferramentas e dispositivos de fixação. Hoje, esta indústria, baseada em processos substractivos, representa cerca de 10 biliões de euros em termos de vendas anuais de máquinas [Wholers, 2003].



**Figura 2.7** O conceito de fábrica numa caixa portátil [Vasconcelos, 2002a].

Além das tecnologias aditivas (RP) e as substractivas convencionais, outros processos estão a ser implementados. Recentemente, Gene Kirila [Bylinsky, 2000] materializou o conceito dos sistemas de RP. Kirila cresceu numa área industrial dos USA, Pennsylvania's Shenango Valley, e ficou obcecado pela produção industrial. A ideia de Kirila foi criar uma espécie de caixa que pudesse fabricar qualquer produto, em qualquer parte, e ser operada no local ou via Internet. Ele afirma: "Se os sistemas operativos fazem trabalhar os computadores, também devem ser capazes de comandar uma fábrica". Desenvolveu o processo VEC (Virtual Engineered Composites) que é baseado numa célula

portátil para moldação de compósitos. Teve uma carreira industrial com grande sucesso e o seu sistema VEC foi aplicado no fabrico de produtos de grandes dimensões como tubos e cascos de barcos. Criou em 1995 a primeira fábrica automatizada de barcos em Little Falls. Nesta fábrica, os processos tradicionais de fabrico manual de barcos em fibra de vidro foram substituídos por células VEC controladas digitalmente, com a capacidade de produzir um casco de barco em 35 minutos [Gibney, 2000]. Um sistema VEC apresenta dois conceitos inovadores:

- Um controlo de computador que supervisiona e ajusta 280 diferentes operações de fabrico. Por exemplo, a viscosidade e a temperatura da resina está sob permanente controlo durante o processo de cura;
- Um “molde flutuante” que é composto por duas carapaças laminadas com materiais compósitos que estão ligadas a uma estrutura metálica de suporte. O espaço entre cada carapaça e o seu suporte metálico é preenchido com água, formando um sistema hidráulico rígido que pode suportar a pressão do material que é injectado na cavidade. Mais detalhes estão disponíveis nas referências [Bylinsky, 2000] e [Gibney, 2000];

O custo do molde, que é aplicado em pequenas e médias produções, é de apenas 25000 euros, o que é 1/40 a 1/80 do preço de um molde tradicional reforçado com estruturas metálicas.

O conceito de produção de Kirila explica a razão pela qual as pessoas entusiásticas destas tecnologias designam estes sistemas por “Santa Claus Machines”, “Fabber” (digital fabricator – fábrica digital), “Autofab” ou “Personal factory” [Hinzmann, 1996; Burns, 1997].

Actualmente, a comercialização de equipamentos de RP, designados modeladores de conceitos ou impressoras 3D está em grande expansão [Smith, 2001]. Representam o tipo de máquinas RP que estão mais próximas do conceito de “fábrica numa caixa”. Embora utilizem uma classe reduzida de materiais económicos com características mecânicas limitadas, permitem a verificação do design, a detecção de erros, a melhoria da comunicação e a possibilidade de rapidamente testar novas ideias que os designers e os engenheiros desenvolvem durante o processo criativo (tabela 2.2). Estes equipamentos podem ser utilizados num gabinete como uma vulgar impressora 2D. Os modelos geométricos devido ao baixo custo e facilidade de uso são a melhor solução para um projectista ou designer dando-lhe a possibilidade de realizar múltiplas iterações em tempos reduzidos que necessariamente conduzem a um melhor design. Entre os grandes fabricantes citam-se a 3D Systems (Thermojet), Stratasys (Genisys) e Z Corporation (Z 402) (figura 2.8).

Os modeladores de conceitos utilizam os mesmos princípios de fabrico por camadas baseado na modelação sólida CAD. Em geral, utilizam uma cabeça impressora de tipo jacto de tinta que deposita um ligante, cera ou material termoplástico sobre um material em pó de baixo custo (fécula da batata, gesso, materiais celulósicos).

**Tabela 2.2** Análise comparativa entre sistemas de RP industriais e modeladores de conceitos [Vasconcelos et al., 2002a].

Sistema RP	Modelador de conceitos
Preço elevado	Preço uma ordem de grandeza mais baixo (30.000 a 75.000 euros)
Materiais onerosos	Materiais de baixo custo
Custos de Manutenção elevados (mecanismos mais complexos, ex. lasers)	Manutenção económica
Protótipos funcionais, técnicos e pré-séries	Modelos para visualização e verificação do design Rigor e qualidade do produto reduzidas
Equipamento industrial	Equipamento de escritório
Rapid Tooling e Rapid Manufacturing	

O que diferencia fundamentalmente os modeladores de conceitos dos outros sistemas de RP é a utilização de materiais de baixo custo que não correspondem às propriedades exigidas do produto final. Geralmente, o rigor dimensional e formal é mais reduzido (tabela 2.2), não permitindo testar funcionalidades e realizar ensaios mecânicos. No entanto, o preço de um modelador de conceitos que pode variar entre 30,000 e 75,000 euros, é cerca de uma ordem de grandeza mais baixo que o preço de um sistema de RP convencional. Cumulativamente, os custos dos materiais e a manutenção dos modeladores de conceitos são muito mais reduzidos.



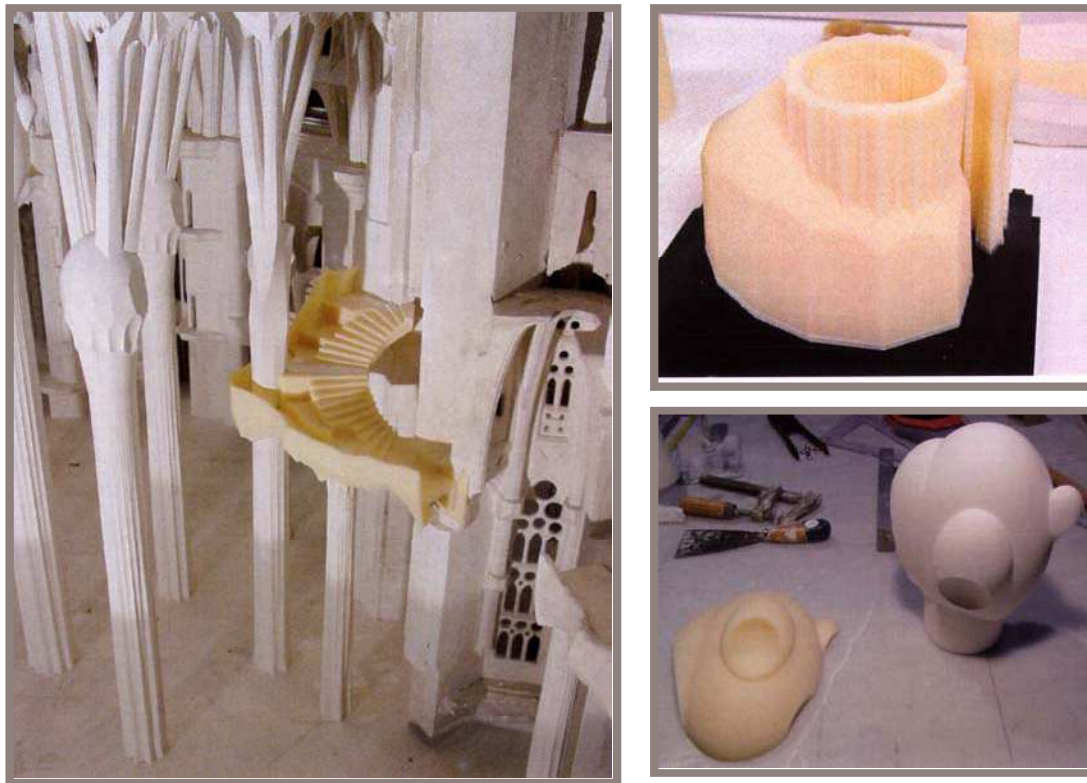
(a)



(b)

**Figura 2.8** Alguns modeladores de conceitos comercializados actualmente: a) Thermojet (3D Systems, USA); (b) Impressora Z310 (Z Corporation, USA).

A Sagrada Família em Barcelona constitui um exemplo de como estes modeladores de conceitos podem ser úteis na compressão de tempo e custos [3D Systems, 2001]. Relativamente à aquisição de uma impressora Thermojet para apoiar o processo de construção da Sagrada Família, Jordi Bonet, arquitecto coordenador, afirma: “A impressora Thermojet é um sistema chave no projecto da Sagrada Família, especificamente, nos aspectos referentes à validação do design, pois permite-nos construir de forma rápida e simples mais protótipos por peça. Anteriormente necessitávamos de períodos superiores a um mês para validar cada novo design. Agora podemos ter uma peça validada em pouco mais de um dia”. Em pouco mais de dois anos foi possível recuperar 100% do investimento (figura 2.9).

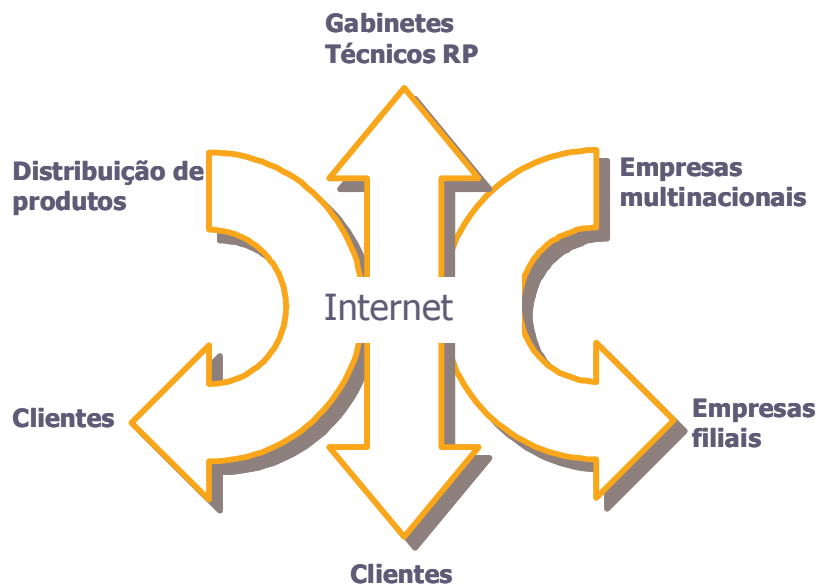


**Figura 2.9** Protótipos da Sagrada Família em Barcelona fabricados numa impressora Thermojet (cortesia da 3D Systems).

A Internet constitui já um parceiro interessante das tecnologias de RP. Em países industrializados é prática comum, empresas que não dispõem dos necessários equipamentos de RP, enviarem ficheiros CAD através da Internet para gabinetes técnicos que prestam serviços de apoio nesta área. Estes gabinetes (“Service Bureau”), após receberem os ficheiros podem imediatamente aplicar o processamento necessário para os converterem em um ou vários protótipos que, em seguida, enviam ao cliente por correio ou por outro meio de transporte convencional (figura 2.10).

Outras empresas multinacionais usam a Internet para enviar por e-mail ficheiros de CAD para empresas associadas situadas em diferentes continentes. Trata-se de um novo fax 3D que pode ligar rapidamente uma empresa de design na Europa ou nos USA com outra empresa na Ásia, por exemplo. Actualmente, o departamento de projecto da Adidas envia por e-mail os ficheiros com os novos designs de solas de sapatos para as empresas associadas espalhadas pelo mundo, que dispõem de meios de RP de conversão em modelos físicos.





**Figura 2.10** Potenciais aplicações derivadas da combinação dos sistemas de RP com a Internet [Vasconcelos et al., 2002a].

Admite-se ainda a possibilidade futura de distribuição de produtos físicos pela Internet através de “downloading” de ficheiros e fabricação directa em casa ou gabinetes, como um fax 3D [Burns et al., 2001].

A possibilidade dos designers, criadores e artistas se tornarem independentes em relação às indústrias de produção e distribuição de produtos será certamente uma consequência marcante provocada pela introdução destas tecnologias revolucionárias. Este novo relacionamento entre produtores e clientes reduz substancialmente a distância que separa o conceito do produto final, eliminando etapas intermédias (figura 2.11).

Burns acredita que a RP será uma tecnologia de emancipação para o século XXI, oferecendo à humanidade a liberdade de criar, do mesmo modo que foi o livro no século XV ou o automóvel no século XX para a liberdade de aprender e a liberdade de viajar, respectivamente. Prevê que os aparelhos com visor 2D serão substituídos por visores 3D com entradas tácteis e de voz, permitindo ao designer, projectista ou artista esculpir no ar a geometria pretendida [Burns, 1995].





**Figura 2.11** Redução significativa de fases entre o projecto em CAD, o produto final e o cliente através da combinação de equipamentos de RP com a Internet [Vasconcelos, et al., 2002b].

As tecnologias de RP não se limitam, como é evidente, apenas a produtos de design actual e, quando aplicadas criteriosamente, poderão contribuir para viabilizar economicamente a produção regional e tradicional. A sobrevivência destas indústrias irá depender da indispensável reestruturação face a estes novos desafios e meios tecnológicos.

Um exemplo típico vem da indústria cerâmica regional. Actualmente, esta indústria começa a interessar-se pela reestruturação dos seus gabinetes de projecto, de modo a acelerar a fase de concepção e design (figura 2.12). Estima-se que a produtividade da indústria cerâmica nesta área seja de apenas um terço da produtividade da indústria mecânica, em geral. O recurso a sistemas de CAD e à produção rápida de protótipos e modelos “master” em silicone apoiados em sistemas de RP, promete tornar estas indústrias mais competitivas no futuro, assegurando assim a sua sobrevivência.

A prototipagem rápida e a engenharia concorrente devem ser integradas na corrente do processo de desenvolvimento de um produto para se atingir alta eficiência. Isto pode ser a chave para assegurar melhor inovação, qualidade, flexibilidade, custos mais reduzidos e tempos de colocação no mercado mais curtos.

A evolução futura depende de múltiplos factores, principalmente de, facilidade de utilização, avanços na área de novos materiais e tecnologias, disponibilidade de sistemas de CAD e facilidade de acesso à Internet e das necessidades do mercado que, no cenário mais favorável cenário, possam levar o consumidor médio a comprar e usar a RP em casa.



(a)



(b)

**Figura 2.12.** Um dos projectos de RP desenvolvidos no INEGI para a empresa Vista Alegre: (a) modelos em silicone; (b) terrina em porcelana.

A propriedade intelectual e o controlo de segurança constituem outro problema específico a ser solucionado nas transacções comerciais na Internet baseadas em ficheiros de CAD.

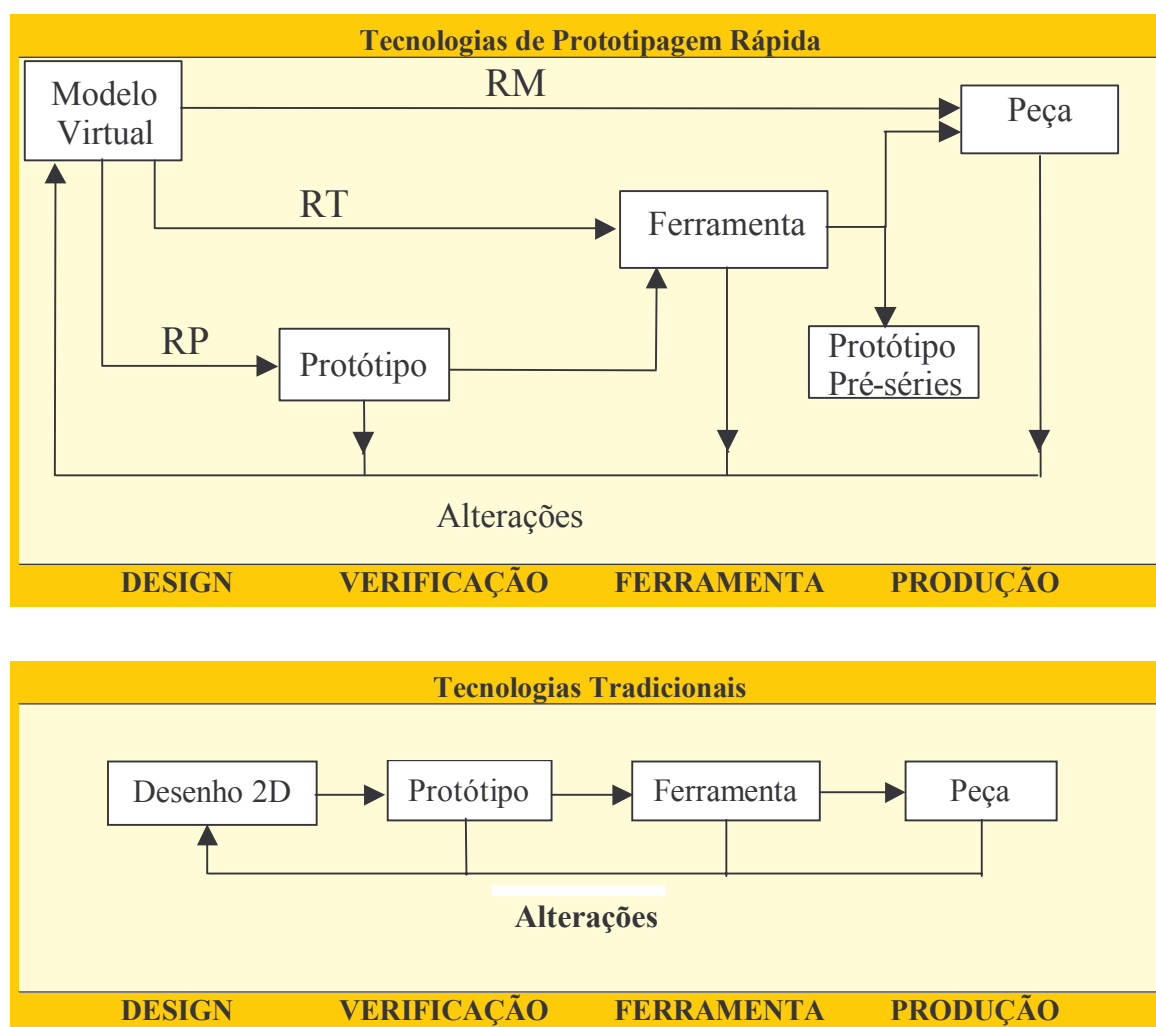
#### 2.1.4 Versatilidade das tecnologias de RP

No processo de desenvolvimento de um produto, frequentemente são exigidos protótipos funcionais para simulação e teste. Neste caso, devem ser produzidas algumas dezenas ou centenas de protótipos. Com estas tecnologias, baseadas em modelos de CAD, é possível produzir uma ferramenta, por exemplo, um molde de injeção, onde as séries de protótipos podem ser produzidas. Nestes casos particulares, as tecnologias de RP são conhecidas por Rapid Tooling (RT) [Lino et al., 2001; Pham e Dimov, 2001; Williams, 1999; Myers e Norton, 1998; Hilton e Jacobs, 2000]. No Anexo I apresenta-se, como complemento, uma perspectiva resumida da situação da indústria de moldes nacional.

As tecnologias de RP são designadas por Rapid Manufacturing (RM), quando permitem o fabrico directo das peças de produção. Wholers prevê que o RM, eliminando a necessidade da ferramenta, constitua uma promissora evolução futura destas tecnologias [Wholers, 2003]. Na área de fabricação de peças de elevado valor material e produção singular ou em pequenas séries, os sistemas de RM rivalizam já com as tecnologias tradicionais de fabricação. Um exemplo é o campo promissor de aplicações biomédicas: planeamento cirúrgico através de modelos anatómicos baseados na informação digitalizada de Tomografia computadorizada (CT) e a Imagem por Ressonância Magnética (MRI), fabrico personalizado de implantes e ligamentos sintéticos, reparação de cartilagens e tendões. Como

pontos fortes desta tecnologia podem citar-se a rapidez de resposta, a eliminação da ferramenta e a capacidade de acomodar mudanças no design com o produto já na fase de produção (é suficiente apenas a alteração do ficheiro STL).

As tecnologias de RP podem operar em diferentes níveis: RP, RT e RM, o que confere a estas tecnologias uma grande flexibilidade em relação às tecnologias tradicionais (figura 2.13). Espera-se que possam competir com sucesso com tecnologias tradicionais, em diferentes nichos de mercado e circuitos comerciais e de produção. Na verdade, no futuro, antevê-se um crescimento da competitividade e um melhor desempenho, reduzindo o preço dos equipamentos e deslocando estas tecnologias para aplicações mais alargadas.



**Figura 2.13** Versatilidade e potencialidades das tecnologias de RP comparativamente aos métodos tradicionais [Vasconcelos et al., 2001].

Actualmente as empresas pretendem a conjugação de RP com as tecnologias de RT no sentido de acelerar todo o circuito de produção industrial [Nevins e Whitney, 1989].

Pode prever-se, a curto e a médio prazo, melhoramentos importantes em modeladores de conceitos, Rapid Tooling e Rapid Manufacturing e, a longo prazo, de RP apoiado pela Internet promete tornar-se uma ferramenta para a criatividade humana, revolucionando os princípios produtivos e comerciais.

### 2.1.5 Classificação das Tecnologias de RT

Descobrir novos processos ou técnicas de RP, RT e RM, constitui actualmente o “brainstorm” de muitos investigadores, laboratórios, universidades e empresas industriais, como é atestado pelo número de patentes e aplicações publicadas registadas nesta área (mais de 1900, cobrindo o período de 1992 até ao presente) [[http://home.att.net/~castleisland/pat\\_db.htm](http://home.att.net/~castleisland/pat_db.htm)].

O conceito de ferramenta aqui apresentado refere-se a ferramentas de cópia. Estas permitem produzir mais do que uma peça, isto é, estão projectadas para a produção de cópias em ciclos repetidos. Não se incluem nesta definição, as moldações cerâmicas, em gesso ou outro material refractário que permitem apenas, em geral, um único vazamento. Este tipo de ferramentas é utilizado numa fase intermédia da tecnologia de RT. Como exemplo típico destas tecnologias, com ampla tradição em fundição, podem citar-se as variantes de fundição por modelos perdidos que podem permitir, em cada vazamento, a produção de uma pequena série de peças devido à sua arquitectura em cacho.

Existe uma grande variedade de critérios que podem ser aplicados na classificação das tecnologias RT, como por exemplo: dependência do modelo RP; finalidade; tipo de varrimento de camadas; processo de conformação; duração e material de ferramenta (tabela 2.3).

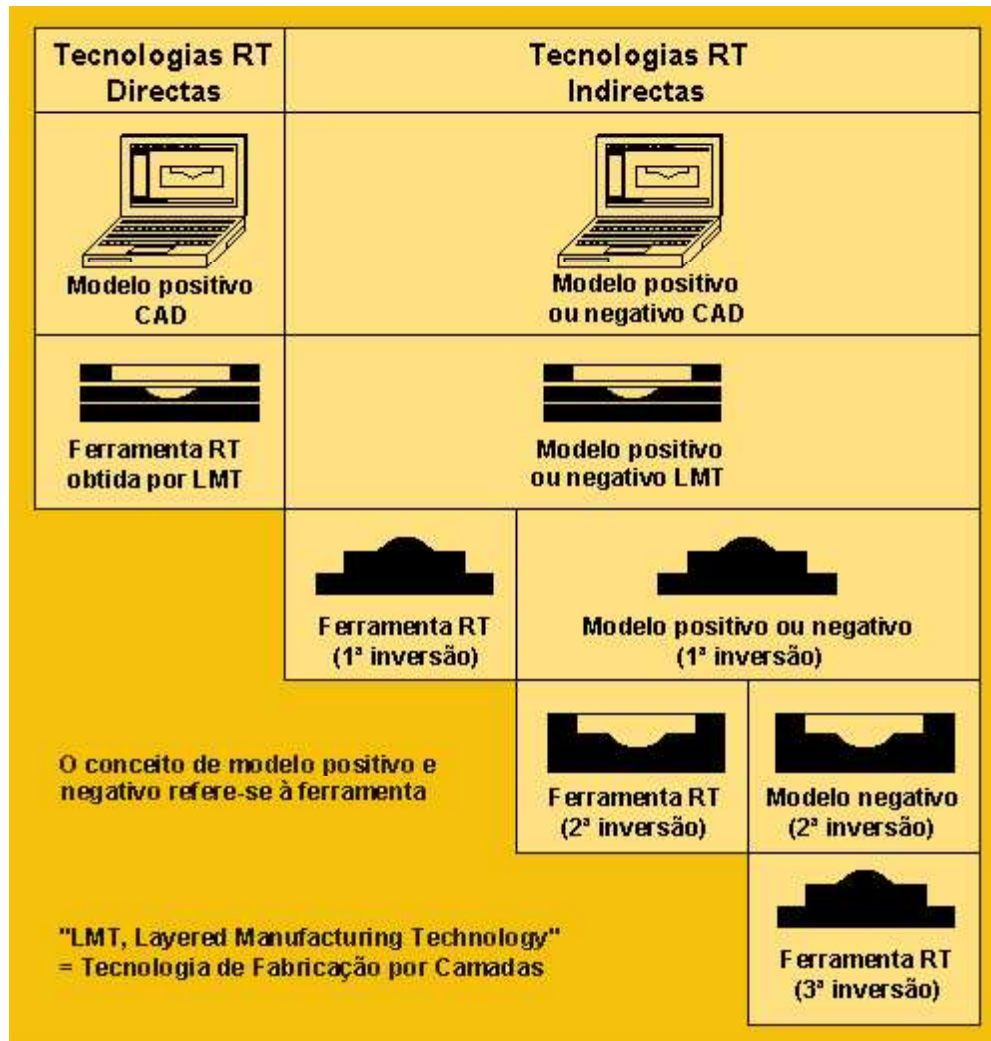
As tecnologias de RT, relativamente à sua dependência do modelo RP, podem dividir-se em dois grandes grupos: os sistemas directos e os indirectos [Karapatis, 1998] (figura 2.14). Nos sistemas directos a ferramenta é fabricada directamente por camadas através de uma tecnologia inovadora. A fabricação da ferramenta pelos sistemas indirectos faz-se através da produção prévia de um modelo de RP que serve de base para o fabrico da ferramenta e compreendem tecnologias híbridas, pois a RP pode associar-se a qualquer tecnologia tradicional [Martyniak, 1993; He et al., 1999].

**Tabela 2.3** Critérios de classificação das tecnologias RT [Vasconcelos et al., 2002].

<i><b>Critério</b></i>	<i><b>Tecnologias RT</b></i>
Dependência do modelo RP	⇒ Directa (independente) ⇒ Indirecta (dependente)
Finalidade	⇒ “Bridge Tooling”: protótipos geométricos, funcionais, técnicos e pré-séries ⇒ Produção
Duração da ferramenta	⇒ Soft tooling ⇒ Firm tooling ⇒ Hard Tooling
Tipo de varrimento das camadas	⇒ Varrimento pontual ⇒ Varrimento periférico ⇒ Exposição por máscaras
Processos de conformação	⇒ Directos por endurecimento químico de material líquido (ex. polimerização de resinas – SL) ⇒ Directos por solidificação através de fusão <sup>(*)</sup> (ex. SLS, LG, FDM) ⇒ Directos por solidificação através de jacto líquido <sup>(*)</sup> (ex. 3DP, Inkjet) ⇒ Processos directos combinados (ex. LLCC) ⇒ Processos indirectos combinados baseados em modelos RP e tecnologias tradicionais como fundição, pulverometalurgia, pulverização metálica, electrólise, etc.
Material da ferramenta	⇒ Metal ⇒ Polímero ⇒ Outros

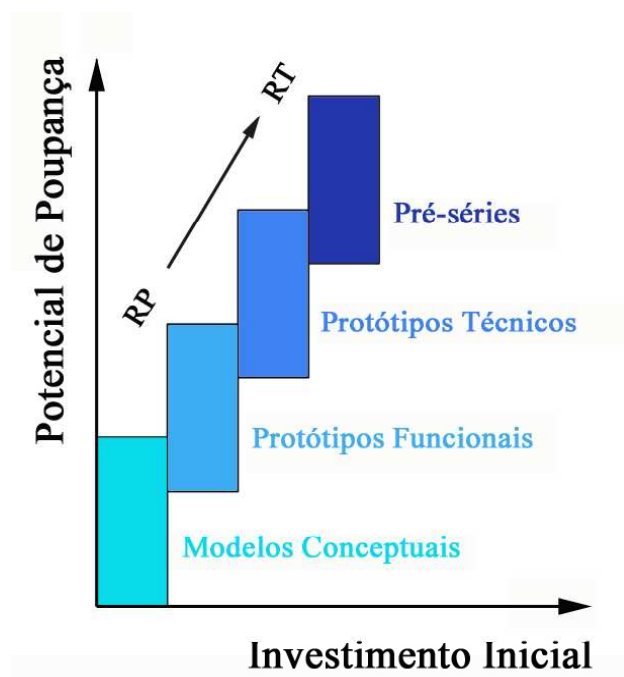
Em geral, as tecnologias directas envolvem grandes investimentos em equipamentos, contratos de manutenção dispendiosos e matérias primas cuja disponibilidade se restringe ao fabricante e de custo também elevado. Os excessivos custos globais envolvidos dificultam a viabilidade económica destes equipamentos que se limitam, por isso, a indústrias de tecnologia de ponta em que se exige uma prototipagem frequente e em que o leque de opções alternativas é limitado. Por outro lado, os métodos de RT indirectos apresentam as vantagens de baixos custos de equipamento e processamento e são baseados, frequentemente, em tecnologias tradicionais já conhecidas.

É de prever que a disponibilidade, a fiabilidade e os baixos custos associados dos processos indirectos irá permitir manter a sua utilização intensiva nos próximos anos. No entanto, a médio prazo, prevê-se um maior desenvolvimento dos processos directos dadas as potencialidades de redução de etapas e, consequentemente, da economia de tempo daí resultante.



**Figura 2.14** Tecnologias directas e indirectas de fabrico rápido de ferramentas [Vasconcelos et al., 2001].

Outra classificação possível dos processos de RT baseia-se na finalidade da ferramenta: ferramenta de produção e ferramenta não produtiva ou “bridge tooling”. Nesta última designação o termo “bridge” pretende significar a ponte entre o conceito e a produção e pode abarcar as ferramentas para produzir protótipos geométricos (não funcionais), funcionais, técnicos e pré-séries (figura 2.15). Com os protótipos geométricos pretende-se apenas materializar os conceitos (formais, estéticos e de comunicação). Os protótipos funcionais permitem a verificação de aspectos funcionais pelo que será de exigir a utilização de materiais com as mesmas propriedades das peças de produção ou semelhantes. Os protótipos técnicos exigem que o material seja o mesmo que o das peças de produção, e que a tecnologia usada seja semelhante. Por fim, as pré-séries estão limitadas pelo material e o processo que têm de ser iguais aos das peças de produção.



**Figura 2.15** Potencial de poupança gerado pela utilização das tecnologias de RP e RT, cujas sinergias incrementam a concretização do conceito de engenharia concorrente.

Em relação à duração da ferramenta esta pode ser classificada em: soft tooling (até 50 peças); firm tooling (de 50 a 200 peças); hard tooling (mais de 200 peças).

Quanto ao modo de varrimento de cada camada, os métodos de RT podem agrupar-se em 3 categorias: varrimento pontual, varrimento periférico e exposição por máscaras. O varrimento pontual é, em geral, realizado por um bico que conduz um feixe laser e/ou deposita o próprio material ou ligante no estado líquido, sendo a área da camada varrida através de trajectórias lineares paralelas e consecutivas, em geral.

O varrimento periférico é realizado pelo corte do contorno periférico de cada camada por um dispositivo de corte (mecânico, laser, etc.). O material é aplicado em folhas ou lâminas que se ligam entre si.

Finalmente refere-se o método que utiliza máscaras de exposição por cada camada formada. Estas máscaras são atravessadas pela radiação incidente (em geral, luz ultravioleta) que incide sobre um material sensível que é assim revelado (e endurecido) como se tratasse de uma fotografia. Além da

radiação por laser, existem outros métodos potencialmente promissores que utilizam raios X, PVD (Physical Vapour Deposition), etc. [Wholers, 2003].

O sistema de classificação proposto na tabela 2.4 (o significado das abreviaturas está indicado na tabela 2.5) aposta na simplicidade, diferenciando as tecnologias com base no tipo de material obtido na ferramenta. Trata-se de um sistema aberto e flexível em que é possível adicionar ou remover processos novos ou obsoletos, respectivamente, permitindo uma fácil actualização.

**Tabela 2.4** Classificação das principais tecnologias de RT directas e indirectas baseadas no material da ferramenta e técnica específica de processamento [Vasconcelos et al., 2002].

<i><b>Tecnologias RT Directas</b></i>		
Ferramentas Metálicas	Sinterização de pó metálico	Não revestido (DMLS/EOS)
		Revestido (SLS)
	Deposição metálica por laser (Laser Generation: LENS, DMD)	
	Impressão de ligante sobre pó metálico (ProMetal)	
	LOM de chapas de aço (LLCC, Stratoconception)	
Ferramentas em polímeros e compósitos	Cura de fotopolímeros (AIM/SL)	
	Sinterização de polímero em pó (SLS)	
	Fusão de polímeros (FDM)	

<i><b>Tecnologias RT Indirectas</b></i>		
Ferramentas metálicas sem vazamento	Maciças	Sinterização de misturas com pó metálico (3D Keltool, Dynamic Tooling, Ecotool, RPBPS)
	Carapaças	Pulverização metálica (RSP, Sprayform)
		Deposição electrolítica (Express Tool, CEMCOM)
Ferramentas metálicas vazadas em moldes de material refractário	Modelos perdidos (investment casting, lost foam)	Conversão directa
		Conversão indirecta
	Vazamento em moldação de gesso ou cerâmicos	
	Impressão 3D em pó cerâmico (DSPC /Soligen)	
	Sinterização de areia croning por laser (PDC/EOS)	
Ferramentas de polímeros e compósitos vazados	Borracha RTV/Vazamento em vácuo Resinas Compósitos	

As tecnologias referidas estão quase todas comercializadas ou numa fase muito próxima do licenciamento.



**Tabela 2.5** Abreviaturas das tecnologias indicadas na tabela 2.4 [Wholers, 2003].

	<i>Tecnologia</i>		<i>Tecnologia</i>
<b>SL</b>	<b>Stereolithography</b>	<b>FDM</b>	<b>Fused Deposition Modelling</b>
<b>SLS</b>	<b>Selective Laser Sintering</b>	<b>3DP</b>	<b>Three Dimensional Printing</b>
<b>LG</b>	<b>Laser Generation</b>	<b>LOM</b>	<b>Laminated Object Manufacturing</b>
<b>DMLS</b>	<b>Direct Metal Laser Sintering</b>	<b>RTV</b>	<b>Room Temper. Vulcanised</b>
<b>LENS</b>	<b>Laser Engineered Net Shaping</b>	<b>DSPC</b>	<b>Direct Shell Prod. Casting</b>
<b>DMD</b>	<b>Direct Metal Deposition</b>	<b>AIM</b>	<b>ACES Injection Molding</b>
<b>LLCC</b>	<b>Laminated Laser – Cut Cavities</b>	<b>RPBPS</b>	<b>Rapid Pattern Based Powder Sint. Tech.</b>
<b>RSP</b>	<b>Direct Metal Deposition</b>		

### 2.1.6 Análise de sistemas de RT e respectivas aplicações

A fundição é uma tecnologia que se integra frequentemente nas cadeias de processamento indirecto. Podem aqui incluir-se os modelos e as caixas de machos para a fundição em areia, os modelos para “investment casting” [Neto, 2001], as moldações cerâmicas [Duarte et al., 1999] e “shell moulding”, para citar as variantes mais conhecidas.

Outro campo promissor com grandes potencialidades é o dos materiais refractários à base de cerâmicos e areias de óxidos que permitem obter peças e ferramentas por vazamento de metais e ligas de alto ponto de fusão. Nesta área, as tecnologias 3D Printing e SLS vieram permitir a fabricação directa de carapaças de materiais granulares refractários que são utilizados para o vazamento de peças, protótipos e ferramentas em tempos muito reduzidos, comparativamente às tecnologias tradicionais.

Outras aplicações que têm vindo a sofrer novos desenvolvimentos foi o das ferramentas revestidas por pulverização metálica ou por revestimento electrolítico, permitindo o fabrico de moldes e matrizes em materiais compósitos mais económicos.

As tecnologias indirectas compreendem um número mais elevado de etapas que as tecnologias directas originando, em geral, tempos de processamento mais longos.

Os processos de conformação das tecnologias de RT directas recorrem frequentemente a processos de aquecimento que fundem ou sinterizam o material de construção (ex. SLS, LG, FDM). As tecnologias SLS e LG utilizam um feixe de laser que funde o material em pó [Schueren e Kruth, 1995; Brown,

2001]. A tecnologia FDM usa o método de jacto que funde um material termoplástico na forma de fio. O endurecimento químico é outro método que induz uma reacção de polimerização através da acção de um feixe de laser (ex. SL). Outros processos baseiam-se na impressão 3D realizada por jactos de ligante ou material de construção no estado líquido (3D Printing, Inkjet) [Sachs et al., 1996]. Tecnologias como o LOM resultam de uma combinação de processos de corte com ligação térmica.

Os processos indirectos de RT recorrem a uma ou várias inversões do modelo e a respectiva conformação baseia-se, em geral, na combinação das tecnologias tradicionais com as novas tecnologias aditivas. Também o número de inversões entre formas positivas e negativas pode afectar o rigor dimensional, a qualidade superficial e a resolução de texturas e detalhes.

No entanto, as tecnologias indirectas, frequentemente extensões de tecnologias tradicionais, parecem continuar a merecer a preferência dos industriais, pelo menos a curto prazo. As tecnologias directas são, potencialmente, as tecnologias do futuro em termos de capacidade de resposta mais rápida às solicitações do mercado.

O fabrico de moldes em borracha de silicone vulcanizada à temperatura ambiente (RTV) para a produção de peças plásticas e séries de 1 a 50 unidades, constitui um dos métodos mais largamente utilizado de RT. Esta tecnologia pertence ao sistema designado usualmente por “soft tooling”(ST). Apesar da ampla gama de propriedades mecânicas cobertas pelos materiais utilizados em ST, a escolha é ainda limitada pois estes são sempre os mesmos, em geral, resinas epoxídicas e poliuretanos. Nestes casos não é possível usar os materiais nem os processos de fabrico definitivos.

Quando se pretende realizar testes mecânicos, é fundamental que os protótipos sejam construídos no mesmo material e com o mesmo processo de fabrico que a peça de produção. Alguns fabricantes de equipamentos de RP propõem assim ferramentas em “hard tooling”(HT), as quais são realizadas em aço, ligas de alumínio ou cobre. Com estas tecnologias produzem-se ferramentas de metal capazes de sobreviver milhares de ciclos constituindo assim uma boa alternativa às tradicionais técnicas de fabricação de moldes. Contudo, há necessidade de métodos menos onerosos, mesmo com tempos mais curtos, que permitam também a validação de uma ferramenta. Esta necessidade pode ser suprimida pelos processos indirectos de “firm tooling” (RT), baseados, por exemplo, em resinas com cargas metálicas ou pulverização metálica [Pham et al., 1998].

Os métodos de “firm tooling” usam um modelo obtido por uma técnica apropriada de RP para o fabrico do molde, permitindo aos fabricantes obter uma redução significativa de tempo de desenvolvimento de novos produtos e simultaneamente reduzir os custos.

Deve-se assinalar, também, que não existe uma distinção vincada entre os processos de soft, hard e firm tooling, pois uma dada tecnologia pode situar-se em mais do que um agrupamento ao permitir o fabrico de ferramentas em materiais de características mecânicas muito diferentes.

Tratando-se de tecnologias emergentes, é difícil estabelecer características rigorosas dos equipamentos e materiais disponíveis, dada a sua contínua desactualização motivada pelo elevado ritmo de introdução de novas tecnologias e a melhoria contínua dos equipamentos em comercialização.

No entanto, é possível formular quadros de orientação que facilitem uma consulta rápida dos equipamentos disponíveis e das características mais significativas destas tecnologias. A classificação adoptada agrupa os diferentes processos em tecnologias directas (tabela 2.6) e tecnologias indirectas (tabela 2.7), respectivamente. Nestas tabelas procurou-se indicar os processos mais representativos destas tecnologias.

**Tabela 2.6** Tecnologias de RT directas [Vasconcelos et al., 2001].

Tecnologias RT Directas		
Designação	Fases	Vantagens e Limitações
Direct AIM tooling (3D Systems)	Ferramenta em casca ou maciça realizada por estereolitografia, seguida ou não por enchimento com material de reforço (ex. resina carregada)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Durabilidade baixa</li> <li>- Rapidez elevada</li> <li>- Geometrias simples</li> <li>- Necessidade de insertos</li> <li>- Preço médio</li> </ul>
SLS- Selective Laser Sintering RapidTool (DTM)	1- Ferramenta realizada por laser que aglutina o pó de aço revestido por ligante. 2- Remoção do ligante e infiltração de bronze num forno. (ferramentas em metais, plásticos e areias de fundição)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Durabilidade elevada</li> <li>- Peças pequenas</li> <li>- Processo lento</li> <li>- Rugosidade elevada</li> <li>- Necessidade de polimento</li> </ul>
DMLS - Direct Metal Laser Sintering (EOS)	Ferramenta realizada por laser que sinteriza o metal em pó em fase líquida (directamente). Versões para o fabrico de ferramentas em metal, termoplástico e areia de fundição	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Durabilidade elevada</li> <li>- Peças pequenas</li> <li>- Processo mais rápido que o anterior</li> <li>- Rugosidade elevada</li> <li>- Necessidade de polimento</li> </ul>
Impressão 3D - DSPC (ProMetal/ MIT)	1- Ferramenta realizada por uma cabeça de impressão electrostática que faz projectar ligante líquido sobre o metal em pó. 2- Remoção do ligante e infiltração de um metal secundário num forno	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Durabilidade elevada</li> <li>- Processo económico</li> <li>- Mau acabamento</li> <li>- Grande variedade de materiais processáveis: metais, termoplásticos e cerâmicos</li> </ul>
Laminação com chapas metálicas (LLCC, Stratoconception)	1- Ferramenta realizada por um feixe de laser que recorta chapas de aço 2- Ligação das chapas Investiga-se o ângulo de corte para reduzir a mecanização posterior	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Durabilidade elevada</li> <li>- Moldes e ferramentas de grandes dimensões</li> <li>- Formas apenas aproximadas</li> <li>- Dificuldade de ligação dos laminados</li> <li>- Moroso e complexo</li> <li>- Necessidade de maquinagem</li> </ul>
Geração por Laser (LENS, DMD)	Ferramenta realizada por injeção de pó metálico num foco de metal fundido no qual incide um feixe de laser numa câmara com argon a baixa pressão. Aços inoxidáveis, aços de ferramentas e ligas de alta resistência (ex. ligas de titânio)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Durabilidade elevada</li> <li>- Propriedades mecânicas elevadas</li> <li>- Potencial aplicação em materiais FGM (Functionally Graded Materials)</li> <li>- Adequado para reparações e enchimentos</li> <li>- Necessidade de elevadas sobre espessuras</li> <li>- Necessidade de maquinagem</li> </ul>

**Tabela 2.7** Tecnologias RT Indirectas [Vasconcelos et al., 2001].

Tecnologias RT Indirectas		
Designação	Fases	Vantagens e Limitações
Borracha de silicone RTV ou moldação por vácuo- VCM	1 - Modelo-padrão RP da peça 2 - Molde em borracha de silicone 3 - Cura	- Durabilidade baixa - Não necessita de saídas ou apartação - Rapidez elevada - Facilidade de desmoldação - Precisão e acabamento elevados - Baixo custo - Séries pequenas - Materiais diferentes
Ferramentas em resinas carregadas	1 - Modelo-padrão RP da peça 2 - Vazamento da resina sobre o modelo 3 - Cura	- Durabilidade média - Preço e rapidez médios - Precisão e acabamento médios - Necessidade de insertos - Peças de baixa e média complexidade - Ciclos longos - Baixas temperaturas e pressões de injeção
Vazamento de pós metálicos (3D Keltool, Dynamic Tooling, Ecotool e RPBPS)	1 - Modelo-padrão RP da peça 2 - Ferramenta obtida por vazamento de pós metálicos e ligante 3 - Compactação, cura e infiltração de cobre, bronze ou resinas (o processo 3D Keltool parte de um modelo RTV criado sobre o negativo da peça e obtido por RP)	- Durabilidade elevada - Processo metalúrgico complexo e sujeito a licenciamento - Precisão e acabamento médios - Dificuldade de desmoldação
Vazamento metálico em modelos perdidos (conversão directa e indirecta)	1 – Modelo RP da ferramenta em cera, poliestireno, fotopolímero (quickcast), etc. 2 – Carapaça cerâmica ou moldação maciça 3 – Sinterização do cerâmico 4 - Ferramenta metálica obtida por vazamento	- Durabilidade muito elevada - Precisão e acabamento elevados - Qualquer tipo de material - Peças complexas - Rapidez média - Defeitos dos fundidos
Electrodeposição (Cemcom)	1 - Modelo-padrão RP ou modelo maquinado (grafite) da peça 2 – Ferramenta (carapaça) obtida por electrodeposição em níquel ou cobre 3 – Enchimento com ligas metálicas de baixo ponto de fusão, cerâmicos CBC e em resinas carregadas	- Durabilidade elevada - Peças com linhas de apartação complexas - Precisão e acabamento elevados - Rapidez média - Dificuldade de obter peças com geometrias profundas e estreitas - Ciclos mais longos

As tecnologias de “soft tooling” são dominadas pela produção de ferramentas em borracha de silicone à temperatura ambiente, como já foi atrás referido. Neste agrupamento há ainda a referir a técnica de estereolitografia que permite o fabrico directo de moldações em resinas fotopolimerizáveis.

As tecnologias de “hard tooling” (HT), utilizam frequentemente feixes de raios laser que sinterizam directamente o pó metálico ou, em alternativa, fazem a consolidação do pó através de um ligante. Neste último caso, procede-se, em seguida, à remoção do ligante e à infiltração de um metal secundário num forno. Outros sistemas permitem a fabricação de moldes de injeção através de moldação de precisão em areia e moldação por modelos perdidos. Há ainda a registar um sistema variante de LOM (LLCC) que usa um feixe de laser para cortar folhas de metal para produzir moldes e matrizes [Dormal et al., 1998].

As tecnologias de “firm tooling” permitem obter ferramentas a partir de materiais metálicos, cerâmicos e plásticos. As ferramentas metálicas são as que garantem maior durabilidade e podem ser obtidas por técnicas de vazamento sobre o modelo ou por revestimento superficial (pulverização, electrodeposição, etc.). Estas últimas são especialmente económicas para grandes dimensões. O uso de metais também assegura ciclos térmicos de processamento mais curtos devido à sua elevada condutibilidade térmica.

Os cerâmicos usualmente são conformados por técnicas de enchimento por barbotina, pulverometalurgia ou técnicas de gelificação e podem conter adições de fibras, ligantes, aditivos e infiltração de resinas. Os cerâmicos surgem, em geral, em fases intermédias do processo de fabrico das ferramentas de RT e exigem sinterização a elevadas temperaturas.

Os plásticos são processados por vazamento incorporando aditivos, catalisadores, cargas metálicas e reforço de fibras. Permitem obter ferramentas económicas, de duração limitada, em prazos reduzidos, sendo de admitir quando se toleram protótipos com propriedades diferentes, em geral, de tipo não funcional.

## 2.2 COMPÓSITOS

Os materiais convencionais como as ligas metálicas, os polímeros e os cerâmicos não reúnem frequentemente certas combinações de propriedades exigidas por determinadas aplicações mais exigentes. Compósitos são materiais com múltiplas fases que resultam da combinação de materiais, diferindo na composição ou forma, mas mantendo as respectivas identidades e propriedades. Exibem propriedades que se situam em valores intermédios das propriedades dos constituintes (princípio de acções combinadas) [Callister, 2000]. São em geral constituídos por duas fases: a matriz ou fase envolvente e a fase dispersa ou envolvida. As propriedades destes materiais dependem das propriedades dos constituintes, da sua concentração relativa e da geometria da fase dispersa (tamanho, forma, distribuição e orientação).

Os compósitos podem agrupar-se em quatro classes (tabela 2.8). A fase dispersa pode ser constituída por partículas cuja característica principal é apresentarem uma configuração aproximadamente equiaxial. O reforço por fibras, que são partículas com uma relação comprimento/diâmetro elevada, pode ser dividido em fibras contínuas e fibras curtas. Os compósitos estruturais resultam da associação de materiais homogéneos e compósitos na forma de laminados, geralmente agrupados em camadas. Os painéis “sanduíche” são formados, em geral, por camadas exteriores com boas características mecânicas e uma camada interior de material de qualidade e preço inferior. Um material híbrido resulta da utilização de dois ou mais tipos de reforços numa mesma matriz [Callister, 2000].

**Tabela 2.8** Classificação dos materiais compósitos.

Compósitos	<b>Reforço por partículas (configuração aprox. equiaxial)</b>	
	<b>Reforço por fibras (relação comprimento/diâmetro elevada)</b>	<b>Contínuas alinhadas</b>
		<b>Curtas (alinhadas ou dispersas aleatoriamente)</b>
	<b>Estruturais</b>	<b>Laminados</b>
		<b>Painéis “sanduíche”</b>
	<b>Híbridos</b>	

### 2.2.1 Selecção da matriz

A matriz tem como funções dominantes assegurar a estabilidade dimensional e a transmissão e distribuição das tensões externas à fase dispersa. Protege ainda as fibras de danos superficiais, como desgaste e reacções químicas e serve de barreira à propagação de fendas.

A selecção da matriz para uma aplicação específica assume uma grande importância, pois esta é, em geral, o constituinte mais fraco e mais flexível do compósito. Os parâmetros de selecção incluem:

- Molhabilidade e reactividade com o outro constituinte, os quais determinam a resistência da interface matriz/fases dispersas;
- Facilidade de processamento que inclui, por exemplo, a necessidade de equipamentos sofisticados e a capacidade de adição de elevadas concentrações de materiais dispersos;
- Temperatura a que vai estar submetida;
- Capacidade de deformação que determina o tipo de fractura;
- Resistência ao meio ambiente;
- Densidade
- Custo.

Estes factores fundamentais permitem uma primeira selecção entre os diferentes quatro tipos de materiais de matrizes que são: os polímeros, os metais, o carbono e os cerâmicos.

Os polímeros constituem, em geral, o material de matriz mais versátil, como se pode ver na tabela. 2.9. No entanto, quando a resistência a alta temperatura e a ambientes agressivos é um factor crítico, os cerâmicos e o carbono são os materiais de eleição.

A tabela 2.10 mostra as temperaturas operacionais de matrizes poliméricas de alta temperatura e a respectiva compatibilidade com as fibras de vidro, aramida e carbono. As matrizes poliméricas (termoendurecíveis e termoplásticas) determinam, em geral, a temperatura operacional do compósito. Como se pode ver na tabela 2.10 as fibras aramida são uma excepção, sendo incompatíveis com as resinas poliimidadas e as fenólicas. O mesmo se passa relativamente às fibras de vidro ou aramida numa matriz de carbono, pois as temperaturas de processamento provocariam a fusão destas fibras.



**Tabela 2.9** Factores de selecção do material da matriz de um compósito [Jones, 1998].

FACTOR DE SELECÇÃO	AVALIAÇÃO DOS MATERIAIS DA MATRIZ			
	POBRE	←————→		BOM
MOLHAGEM	CERÂMICO	METAL	CARBONO	POLÍMERO
FACILIDADE DE PROCESSAMENTO	CERÂMICO	METAL	CARBONO	POLÍMERO
QUALIDADE	CERÂMICO	CARBONO	METAL	POLÍMERO
CAPACIDADE DE DEFORMAÇÃO	CERÂMICO	CARBONO	METAL	POLÍMERO
RESISTÊNCIA AO AMBIENTE	POLÍMERO	METAL	CARBONO	CERÂMICO
DENSIDADE	METAL	CERÂMICO	CARBONO	POLÍMERO
CUSTO	METAL	CARBONO	CERÂMICO	POLÍMERO

**Tabela 2.10** Compatibilidade entre as matrizes poliméricas de alta temperatura e as fibras [Jones, 1998].

Materiais Constituintes				Temperatura de Utilização (°C)
Matriz	Compatibilidade com as Fibras			
	VI	AR	CA	
Termoendurecível				0100200300400
Epoxídica (120°C)	sim	sim	sim	<div></div>
Epoxídica (180°C)	sim	sim	sim	<div></div>
Fenólica	sim	não	sim	<div></div>
Bismaleimida	sim	sim	sim	<div></div>
Poliimida	sim	não	sim	<div></div>
Termoplástica				0100200300400
Polisulfona	sim	sim	sim	<div></div>
Peek	sim	sim	sim	<div></div>
Carbono	não	não	sim	<div></div>

VI – vidro; AR – aramida; CA – carbono

As tecnologias de Rapid Tooling exigem técnicas de fabrico em que os custos e os tempos exigidos pelo processamento sejam reduzidos, constituindo assim uma alternativa viável de produção de moldes protótipos. A versatilidade das resinas poliméricas justifica a preferência por este material na selecção do material base do compósito. Relativamente à matriz do compósito, serão analisadas as propriedades térmicas, mecânicas e químicas das resinas poliméricas em geral e depois serão referenciadas resinas termoplásticas e termoendurecíveis para alta temperatura. Será feita uma análise das resinas termoendurecíveis líquidas para vazamento, destacando-se o desempenho das resinas epoxídicas e a estrutura resultante do processo de cura com aminas. Finalmente focar-se-á o reforço com partículas metálicas e com fibras.

### 2.2.2 Propriedades das resinas poliméricas

As propriedades dos polímeros dependem da sua estrutura peculiar, formada pela repetição de unidades estruturais que se designam por monómeros. Esta estrutura inclui a o arranjo interior das macromoléculas e a sua ligação, dependendo da composição química, morfologia e processamento do polímero (ex. certas fibras poliméricas apresentam maior rigidez e resistência que o polímero não orientado que lhe deu origem) [Wunderlich, 1976; Pauling, 1960].

Os polímeros podem ser divididos em três classes muito importantes: termoplásticos, termoendurecíveis e elastómeros. Enquanto os polímeros termoplásticos possuem moléculas de configuração linear ou ramificada, os polímeros termoendurecíveis apresentam uma estrutura covalente tri-dimensional reticulada (“cross-linked”). Os elastómeros ou borrachas são um terceiro grupo com propriedades que se situam entre os termoplásticos e os termoendurecíveis, pois são constituídos por moléculas lineares que estão levemente reticuladas entre si por ligações covalentes. Estas ligações servem para melhorar a rigidez ou a resistência à temperatura, o que permite, dependendo do grau de reticulação, talhar uma grande variedade de materiais desde uma borracha de apagar a uma borracha industrial.

As longas moléculas dos termoplásticos estão unidas entre si por ligações de natureza física ou de valência secundária muito mais fracas que as ligações covalentes primárias que unem os monómeros que as compõem.

Os termoendurecíveis resultam de uma reacção química entre diferentes componentes, por exemplo, resinas epoxídicas e agentes de cura. Estes componentes apresentam-se, à temperatura ambiente, no

estado líquido ou viscoso e com uma estrutura molecular constituída por monómeros ou oligómeros (polímeros formados por um pequeno número de unidades do monómero). Através da polimerização resultam macromoléculas reticuladas por ligações de natureza química ou de valência primária (covalentes). Estas estruturas tri-dimensionais só são possíveis se os monómeros apresentarem mais de dois grupos funcionais (ou reactivos), caso contrário originar-se-iam configurações lineares. Devido à sua estrutura molecular, os termoendurecíveis são duros e rígidos. Elevando a temperatura, produz-se um aumento da ductilidade a que corresponde uma diminuição reversível do valor da rigidez de cerca de 100 vezes. A passagem de um comportamento rígido para um comportamento dúctil designa-se por zona de transição vítrea. Aquecimentos mais elevados não permitem obter um material deformável ou fundido, devido à rigidez das ligações químicas que evita que as cadeias possam deslizar entre si, originando, no entanto, a sua degradação térmica através da ruptura das ligações covalentes.

Embora os materiais poliméricos se comportem simultaneamente como elásticos, viscosos e viscoelásticos, as estruturas moleculares reticuladas exibem predominantemente um comportamento elástico.

Sem entrar em grandes detalhes de engenharia química orgânica que excedem o âmbito desta investigação, pode citar-se que, de uma forma sumária, os aspectos estruturais a considerar que influenciam as características de um polímero são [Clements, 1997]:

1. No interior de uma molécula – estereoisomerismo, ramificação, peso molecular e respectiva distribuição, grupos terminais, irregularidades estruturais e copolimerização.
2. Entre as moléculas – reticulação, ligações secundárias e cristalinidade.

### **2.2.2.1 Propriedades térmicas**

As propriedades térmicas mais significativas são: a estabilidade dimensional; a decomposição térmica; a expansão térmica e a condutividade térmica [Clements, 1997]. Nesta abordagem sumária será dada um maior relevo aos polímeros termoendurecíveis, visto serem o objecto deste estudo.

- **Estabilidade dimensional**

Acima de determinada temperatura, os polímeros perdem a sua estabilidade dimensional. Em geral, essa temperatura corresponde à temperatura de transição vítrea,  $T_g$  (temperatura à qual se forma um

sólido de estrutura vítrea, em que o controlo do processo de cura dirigido pela cinética química das reacções passa para um controlo dominado pela difusão.). A perda de rigidez e de estabilidade dimensional quando se ultrapassa essa temperatura é, em geral, marcante num termoplástico. Num polímero termoendurecível essa mudança não é tão severa, mas há a registar uma significativa perda nas propriedades mecânicas. A flexibilidade, a densidade do monómero e a energia das ligações que unem as moléculas têm grande influência em Tg. Isso explica o facto dos termoendurecíveis apresentarem Tg mais elevados do que os termoplásticos. Para se obter uma reticulação elevada, isto é um Tg elevado, os termoendurecíveis são reticulados não só pelas resinas como também pelos agentes de cura, e as formulações são cuidadosamente estudadas a fim de assegurar elevadas densidades de reticulação para aplicações de alta temperatura.

- **Temperatura de decomposição térmica**

A temperatura de decomposição térmica é especialmente importante para polímeros de alta temperatura. A decomposição térmica inicia-se quando as ligações primárias covalentes sofrem ruptura. Essa temperatura é determinada pela resistência das ligações, designadamente as de alta energia.

- **Expansão térmica**

A expansão térmica depende também do grau de reticulação e ainda da rigidez geral dos monómeros. Nos termoendurecíveis as ligações secundárias têm pouco efeito na expansão térmica, ao contrário do que acontece com os termoplásticos [Rietveld, 1997].

- **Condutividade térmica**

A condutividade térmica depende das ligações primárias e secundárias. Os termoendurecíveis são melhores condutores térmicos visto que estão mais fortemente ligados que os termoplásticos. Pode-se aumentar ou diminuir a condutividade térmica através de adição de cargas como, por exemplo, usando metal ou alumina, respectivamente.

### 2.2.2.2 Propriedades mecânicas

- **Rigidez**

A rigidez num termoplástico é determinada pela cristalinidade e pela resistência das ligações secundárias. O aumento do peso molecular, em geral, melhora a resistência. Num termoendurecível a rigidez depende do número e tipo de reticulações. A estrutura de uma resina epoxídica, que é formada

pela junção de cadeias curtas, torna-se mais rígida e resistente quando as cadeias são mais curtas e a concentração das reticulações aumenta.

- **Tenacidade**

Entendendo a tenacidade com a capacidade para suportar esforços e extensões significativas sem ruptura, verifica-se, em geral, que aumentando a rigidez e a resistência, maior é a sensibilidade à fissuração. Assim sucede com as resinas termoendurecíveis, que apresentam uma fragilidade elevada, originando uma baixa resistência à propagação de fendas. Essa fragilidade é atribuída à elevada densidade de reticulação e à rigidez da estrutura molecular. A mistura destas resinas com termoplásticos de engenharia e borrachas líquidas reactivas permite reduzir essa fragilidade, sem afectar significativamente as suas boas características mecânicas e térmicas [Tong, 1988]. Outra opção é utilizar-se misturas, cargas e reforços com fibras.

### **2.2.2.3 Propriedades químicas**

A solubilidade entre um polímero e um solvente depende principalmente dos elementos e das ligações no interior da molécula. A capacidade de um polímero ser dissolvido por um solvente aumenta à medida que aumenta a semelhança entre as estruturas químicas do polímero e do solvente. Para melhorar o processamento dos polímeros, por vezes, misturam-se plastificantes. Estas substâncias dissolvem-se formando misturas homogéneas, diminuindo  $T_g$ , a resistência, a rigidez, mas, por vezes, aumentando a tenacidade.

A permeabilidade é influenciada pelas ligações secundárias. Com o aumento de ligações polares ou de hidrogénio, aumenta a interferência entre o polímero e as moléculas polares invasoras, o que provoca o aumento da permeabilidade. Um elevado grau de reticulação reduz a permeabilidade, em geral, e uma elevada cristalinidade ou densidade tem o mesmo efeito, pois reduz o volume livre através do qual a molécula pode difundir-se.

A resistência ao ataque de químicos, ambiente e radiação depende da natureza química e das ligações no monómero. Ligações fracas na cadeia do polímero, em que se incluem defeitos químicos, pontos de ramificação e grupos terminais podem ter um efeito decisivo na resistência química. Certos elementos químicos ambientais podem dissolver-se no polímero e molhar a superfície de uma fenda reduzindo a sua energia superficial, o que permite que esta se propague mais facilmente. Noutros casos, o agente activo dissolve os componentes de mais baixo peso molecular, produzindo fendas [Clements, 1997].

### 2.2.3 Resinas termoplásticas de alta temperatura

As resinas termoplásticas de alta temperatura desenvolvidas na actualidade apresentam, em geral, melhor desempenho termomecânico que as resinas termoendurecíveis de alta temperatura. Estas resinas apresentam boa tenacidade, boa resistência ao impacto e aos agentes atmosféricos. Podem formar compósitos com fibras de carbono, exibindo boa capacidade de deformação [Folkes, 1982]. Exemplos dessas resinas são a polietereftercetona (PEEK) [Kelly, 1997], o sulfureto de fenileno (PPS) [Brady, 1997] e a polieterimida (PEI) [Fines e Bartolomucci, 1997] (ver tabela 2.11). As limitações do seu emprego residem na baixa resistência aos solventes orgânicos e a reticulação ou degradação provocadas pela frequência dos ciclos térmicos. São processadas pelos métodos tradicionais de alta temperatura que se aplicam aos termoplásticos, que nestes polímeros se situam entre os 300 e 400°C. Apresentam ainda a vantagem de exibirem uma vida ilimitada antes de serem moldadas e a possibilidade de serem reversivelmente plasticizadas e moldadas por calor e pressão.

**Tabela 2.11** Características técnicas típicas de resinas termoplásticas de alta temperatura [Maccani, 1997].

	Densidade	Custo (€/Kg)	Propriedades mecânicas ASTM D4000			ASTM D648  Temperatura de flexão a 1.82 MPa(°C)
			Resistência à tracção (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência ao Impacto (J/m)	
<b>Polietereftercetona (PEEK)</b>	1.32	47.5	94	3.5	59	-
<b>Polieterimida (PEI)</b>	1.27	10.6	105	3	53	210
<b>Sulfureto de fenileno (PPS)</b>	1.67	8	138	11.7	69	260

O efeito da temperatura é muito importante na conformação de termoplásticos, quando se ultrapassa a temperatura de transição vítrea ou a temperatura de fusão, o que faz com que o respectivo processamento seja mais rápido do que o dos termoendurecíveis. Os termoendurecíveis são reactivos e libertam calor durante o processo típico de cura, que pode levar vários dias, designadamente em

resinas de alta temperatura. No entanto, os termoplásticos apresentam elevadas viscosidades, o que limita a capacidade de mistura com partículas e fibras, e o seu processamento exige equipamentos específicos que permitam aplicar e controlar pressões e temperaturas relativamente altas.

Antes de serem moldados, os termoplásticos necessitam de ser preparados na forma de grânulos ou pellets através de uma extrusora. As partículas ou fibras curtas são misturadas no equipamento de extrusão com o polímero fundido, formando um composto que é depois conformado na matriz. O material extrudido, após ter solidificado, é cortado na forma de grânulos ou pellets. Também é possível combinar fibras contínuas e resina numa extrusora, seguida de corte em grânulos ou pellets que apresentam, neste caso, fibras alinhadas. A técnica de extrusão é a mais utilizada na operação de composição (preparação de misturas de termoplásticos com fibras destinadas ao processamento por injeção). A dificuldade desta operação aumenta com a adição de partículas ou fibras, segundo a seguinte sequência: *polímero não carregado* « *reforço com partículas* « *reforço com fibras curtas* « *reforço com fibras contínuas*.

Estes compostos de extrusão podem ser transformados em formas compósitas através de técnicas como a moldação por injeção, que é a mais utilizada, pois permite altas cadências de produção e obtenção de formas complexas. Outros processos utilizados de conformação de termoplásticos são a moldação por compressão, termoformação, extrusão e laminagem [Agarwall e Brouttman, 1980].

## 2.2.4 Resinas termoendurecíveis

### 2.2.4.1 Introdução

Como foi visto na tabela 2.9, as resinas poliméricas constituem o material de matriz mais versátil para a formulação de compósitos, daí o interesse em analisar e aprofundar o conhecimento destes materiais. As resinas de poliéster e éster vinílico são as resinas termoendurecíveis mais utilizadas como matrizes de materiais compósitos. Estas matrizes combinadas com as económicas fibras de vidro deram origem a compósitos com bom desempenho mecânico e uma razoável durabilidade, o que explica o seu sucesso numa gama muito alargada de produtos. No entanto, as contracções de cura são significativas e o desempenho destas matrizes com outras fibras tem dado resultados pobres, o que limita a sua aplicação a produtos pouco exigentes.

Entre as resinas termoendurecíveis de elevado desempenho devem citar-se as resinas epoxídicas, as poliimidas e as fenólicas. Estas resinas embora com boas qualidades mecânicas e resistência a alta temperatura, exibem elevada fragilidade e sensibilidade à humidade.

A polimerização ou reacção de cura das resinas termoendurecíveis pode fazer-se por duas vias:

- Reacção de adição, sem produção de voláteis (ex. epoxídica ou poliimida de adição);
- Reacção de condensação (ex. resinas fenólicas).

A policondensação resulta da reacção dos grupos funcionais presentes nas moléculas dos monómeros, originando a sua associação e formação de moléculas maiores, ou oligómeros. Em alguns casos forma-se durante a reacção uma molécula pequena, tal como água e um álcool e para se manter a reacção é necessário fornecimento de energia (reacção endotérmica).

A poliadição é uma reacção em cadeia que não origina produtos de eliminação de baixo peso molecular. Trata-se de reacções exotérmicas que não é possível interromper.

Durante o processo de cura, a temperatura pode desempenhar um papel importante no tipo de processamento desejado. Diz-se que a resina está num estágio A quando ainda não se iniciou o processo de reticulação. Através do aquecimento pode promover-se a reticulação até se obter uma resina completamente curada no estágio C. Se a temperatura de reacção se situar abaixo da temperatura de cura, obtém-se uma resina parcialmente curada com características de termoplástico e fácil de processar, estágio B. Neste estágio pode ser moldada de vários modos ou ser mantida nesse estado durante longos períodos (ex. compostos de moldação, prepreg - pré-impregnados de fibras).

As técnicas convencionais para conformação de termoendurecíveis incluem o vazamento de resinas líquidas, a moldação por compressão e por transferência. Outras técnicas incluem a moldação por injecção RIM e SRIM, a moldação RTM, a moldação por contacto (laminação manual, pulverização, moldação por vácuo com membrana), a pultrusão e o enrolamento filamentar. Estas técnicas estão bem adaptadas para a produção de compósitos, embora apresentem, em geral, desvantagens como custos elevados, equipamentos dispendiosos e baixas cadências de produção [Muccio, 1997]. A utilização de pré-impregnados de fibras (prepreg) em resinas não curadas, na forma de laminados, tem permitido a industrialização destas novas tecnologias de compósitos devido à maior fiabilidade, facilidade de utilização e segurança para os operadores.



#### **2.2.4.2 Análise comparativa das resinas termoendurecíveis líquidas mais utilizadas em prototipagem e fabrico de moldes**

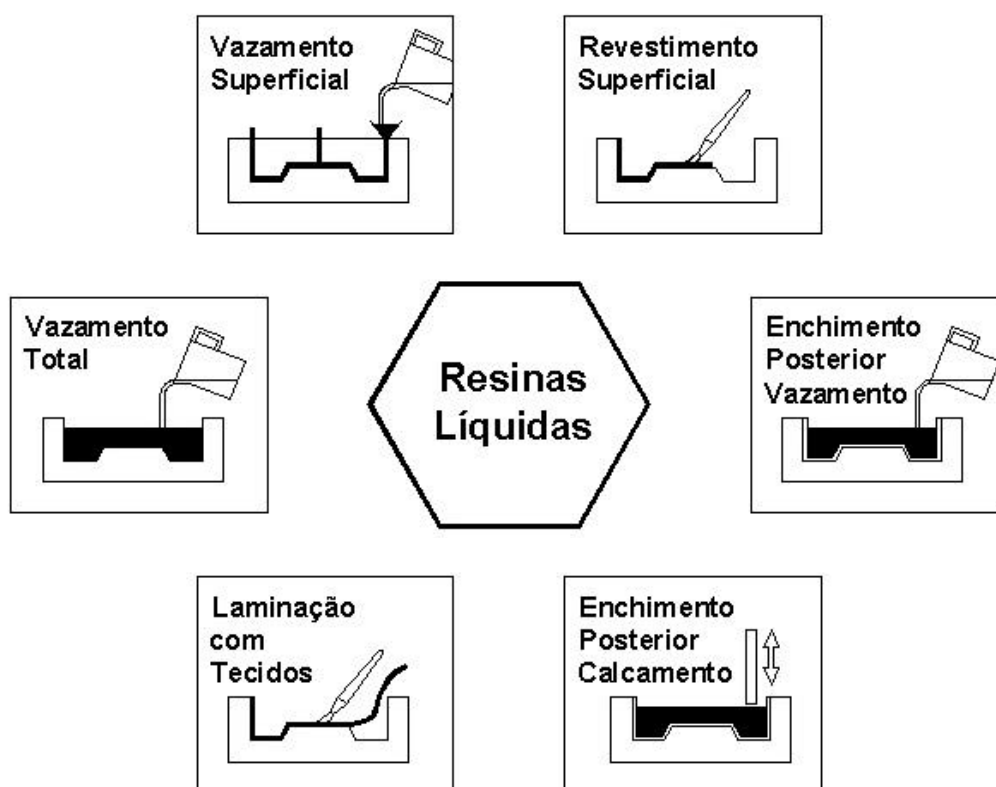
As resinas líquidas são aplicadas na produção de moldes, em geral, através da combinação de dois componentes, o componente principal e o agente de cura. Obtêm-se assim moldes resistentes, leves, duráveis e de baixo custo.

As resinas termoendurecíveis são frequentemente o material ideal para o fabrico de modelos e ferramentas de protótipos de certa complexidade, devido ao seu baixo custo e peso, boa estabilidade, boa reprodução de detalhes, rigor, facilidade de processamento, rapidez e boa maquinabilidade [Monk, 1997; Reimann, 1998]. Algumas destas resinas podem ser carregadas com partículas de outros materiais ou reforçadas com fibras, dependendo das especificações exigidas para cada aplicação. Em aplicações de maior exigência, procuram-se obter valores elevados para as seguintes propriedades: temperatura de transição vítrea; temperatura de decomposição; resistência térmica e termoxidativa; retenção de propriedades em ambientes quentes e húmidos; propriedades mecânicas e resistência à absorção de água. As resinas termoendurecíveis líquidas apresentam características específicas que as tornam bem adaptadas para o fabrico de ferramentas:

- Transformação irreversível líquido-sólido com aplicação de calor ou acção catalítica;
- Variações de volume mínimas durante o processo de cura;
- Boa resistência, dureza e resistência química, após solidificação;
- Boa resistência térmica, podendo ser usadas em aplicações de alta temperatura (de 100 a 200°C);
- Custos das matérias primas e processamento relativamente baixos;
- Aumento de produtividade derivado da elevada condutividade térmica, capacidade térmica e baixo calor específico, como, por exemplo, em resinas carregadas com metais ou reforçadas com fibras de carbono.

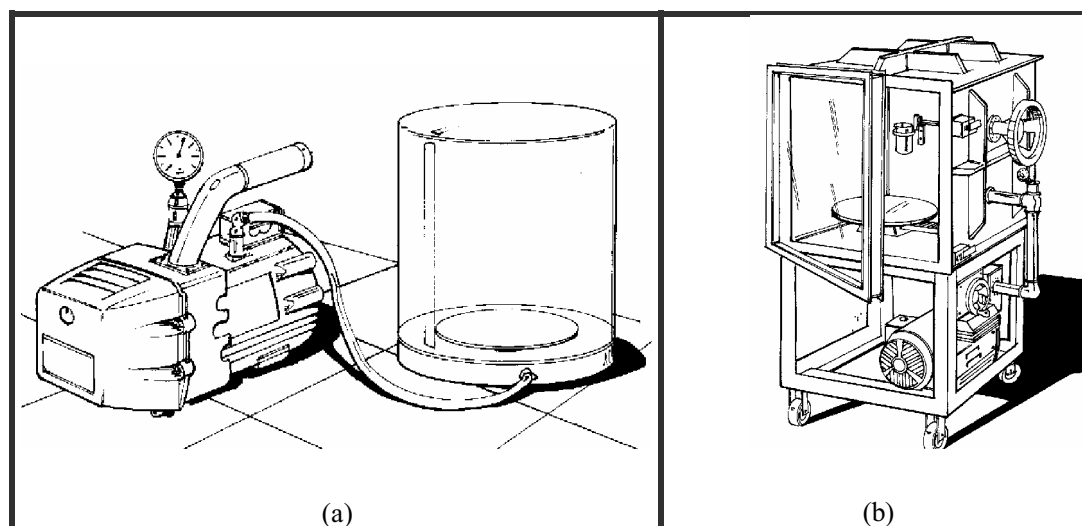
O processamento das resinas líquidas pode assumir diversas variantes (figura 2.16):

- Vazamento total;
- Vazamento superficial;
- Revestimento superficial;
- Enchimento posterior por vazamento;
- Enchimento posterior por calcamento;
- Laminação com reforços fibrosos.



**Figura 2.16** Diferentes tecnologias de processamento de resinas líquidas para a produção de ferramentas [Vasconcelos et al., 2001].

Os processos de laminação não estão muito bem adaptados a superfícies complexas com descontinuidades ou saliências e reentrâncias acentuadas. Neste contexto, o objectivo deste estudo será centrado em técnicas de vazamento ou enchimento, utilizando resinas com cargas metálicas e/ou reforçadas com fibras descontínuas. Um processo típico de fabrico por vazamento de ferramentas com resinas líquidas deve incluir sempre a degasificação em vácuo (figura 2.17).



**Figura 2.17** Câmaras de vácuo para resinas: (a) Modelo económico; (b) Modelo com mistura e vazamento em vácuo [catálogo PTE Distribution, -].

As resinas termoendurecíveis podem ser combinadas com agentes de cura, aceleradores, lubrificantes, agentes de ligação, cargas e outros aditivos como pigmentos e corantes. Os agentes de cura promovem o endurecimento da resina, após mistura com esta, isto é, a reacção de reticulação das cadeias moleculares lineares. Os aceleradores promovem e modificam a reacção de cura. Os lubrificantes facilitam o processamento e a desmoldação. Os agentes de ligação fibra/resina melhoram a ligação entre as fibras e a matriz, aumentando a continuidade, a estabilidade, a homogeneidade e baixando o conteúdo de vazios (ex. compostos de silano no revestimento das fibras de vidro).

As cargas podem modificar o módulo de elasticidade, a resistência mecânica, a viscosidade (fluxo), a uniformidade, a facilidade de processamento, o custo e a densidade de um compósito com matriz de resina. As cargas e aditivos podem, concretamente, substituir uma elevada percentagem do peso de uma matriz de resina, melhorar a resistência ao desgaste, a resistência à humidade, a estabilidade dimensional, a temperatura de serviço, reduzir o custo, influenciar o endurecimento e gelificação do

processo de cura, modificar a condutividade térmica e eléctrica, a textura superficial e servir como anti-oxidante ou retardante de chama [Kusy, 1986]. As resinas líquidas mais utilizadas para ferramentas e produção de moldes são as seguintes [Reimann, 1998]:

- Poliuretano;
- Silicone;
- Epoxídica.

As resinas de poliuretano apresentam cura rápida, são resistentes ao desgaste e permitem ser formuladas para finalidades específicas com um amplo espectro de variação de rigidez, dureza, tenacidade e resistência química, dependendo da escolha dos constituintes (poliol e isocianato). Na indústria de moldes em resina de poliuretano deve referir-se como desvantagem a sua sensibilidade à presença de humidade, que origina o aparecimento de porosidade devido à reacção dos isocianetos com a água (libertação de anidrido carbónico).

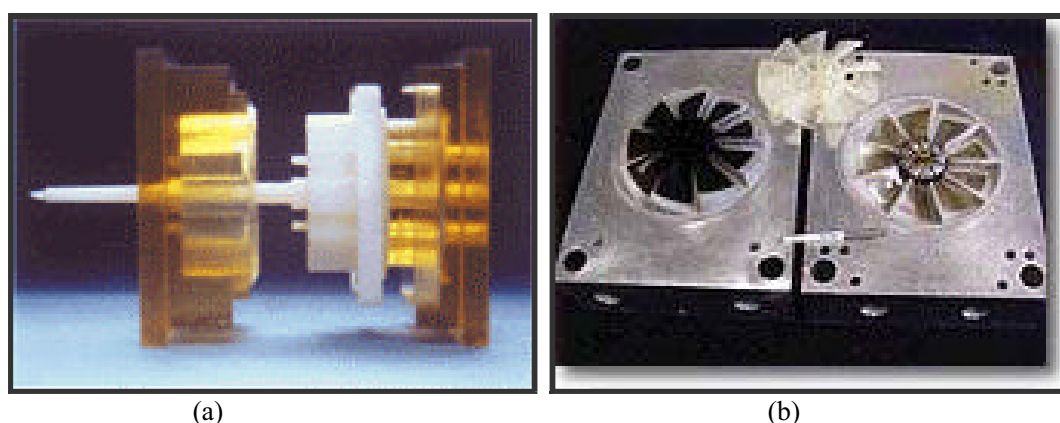
A utilização de silicones flexíveis permite facilitar a operação de desmoldagem devido à boa elasticidade do material (figura 2.18).



**Figura 2.18** Molde de silicone de uma caldeira para uma máquina de café (INEGI).

A moldação realiza-se envolvendo o modelo completamente num compósito de silicone translúcido. Após a cura e utilizando uma faca afiada corta-se o silicone, criando a linha de apartação e as duas metades do molde. As irregularidades do corte servem para facilitar o correcto posicionamento das partes do molde. Pode ainda incorporar-se pinos de posicionamento. A durabilidade destes materiais, é em geral reduzida, dependendo da complexidade geométrica, da qualidade do silicone e do tipo de polímero a ser processado. A variedade RTV (“room temperature vulcanizing”) permite uma cura relativamente rápida à temperatura ambiente.

As resinas epoxídicas tem revelado ser uma boa solução para moldes que exigem resistência térmica e bom rigor dimensional (figura 2.19). Apresentam ainda, boa resistência mecânica e química (especialmente aos alcalinos), baixa absorção de humidade e contracção e boa resistência à abrasão e boa adesão às fibras e cargas. Os tempos de cura destas resinas são relativamente longos (cerca de 24 horas ou mais). Na tabela 2.12 apresentam-se sumariamente as características típicas que, em geral, distinguem estas resinas.



**Figura 2.19** (a) Molde em resina epoxídica; (b) Molde em resina epoxídica carregada. Peça injectada em nylon 6/6 [ [www.mcp-group.com](http://www.mcp-group.com)].

Os avanços mais recentes têm originado novas formulações que visam dar resposta aos novos desafios de novas tecnologias mais rápidas e fiáveis adaptadas para:

- Vazamentos de peças de grandes dimensões;
- Resistência a altas temperaturas;

- Cura rápida ou sistemas de processamento rápidos;
- Alta resistência e estabilidade;
- Maquinagem por CNC a partir de blocos.

**Tabela 2.12** Quadro resumo de algumas características marcantes das três resinas mais comuns para RT [Reimann, 1998].

Silicone	Poliuretano	Epoxídica
<ul style="list-style-type: none"> <li>- grande amplitude de deformação</li> <li>- facilidade de desmoldação</li> <li>- boa reprodução de detalhes</li> <li>- suporta temperaturas elevadas</li> <li>- processo popular, rápido e económico</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- cargas mecânicas moderadas</li> <li>- grande amplitude de deformação</li> <li>- resistência às vibrações e ao impacto</li> <li>- resistência a baixas temperaturas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- cargas mecânicas elevadas</li> <li>- boa rigidez</li> <li>- alta durabilidade</li> <li>- resistência térmica</li> <li>- resistência química</li> </ul>

### ● Resinas Epoxídicas

As resinas epoxídicas englobam uma ampla gama de resinas que possuem em comum um grupo epoxídico, oxirano ou grupo etoxileno, que é composto por dois átomos de carbono ligados a um átomo de oxigénio [Puglisi e Chaudhari, 1997; Usmani, 1997; May, 1988]. A função epoxídica surge, em geral, na forma de grupo glicídico, que está ligado ao restante da molécula por uma ligação de oxigénio, azoto ou carboxil, originando os termos éter glicídico, amino glicídico e ester glicídico, respectivamente. Os anéis epoxídicos são excepcionalmente reactivos e, quando se adicionam compostos contendo átomos de hidrogénio activos, tais como, aminas, fenóis, alcoóis, ácidos, etc., abrem-se com a formação de grupos hidroxilos. Estes novos grupos podem, por sua vez, reagir com outros grupos reactivos, designadamente os próprios grupos epoxídicos.

A presença de unidades glicídicas melhora o processamento, mas reduz a resistência térmica e origina temperaturas de transição vítrea relativamente baixas, que limita o seu campo de aplicação a altas temperaturas. Propriedades mecânicas superiores e valores de Tg mais elevados podem ser obtidos, incorporando anéis rígidos termicamente estáveis na estrutura molecular ou aumentando a densidade de reticulação. As propriedades finais de um sistema epoxídico curado por reacção amina/epóxido

dependem do número de grupos epoxídicos por molécula de resina, do número de amino hidrogéneos do agente de cura e respectiva reactividade e ainda da estrutura molecular de suporte dos dois componentes [Kaelble et al., 1988]. Quando se trabalha com resinas epoxídicas deve-se conhecer a seguinte terminologia [Vantico]:

- Peso equivalente de epóxidos (EEW-epoxy equivalent weight) = quantidade de resina, em gramas, contida num equivalente epóxido;
- Número epóxido = número de equivalentes epóxidos contidos num quilograma de resina ( $= 1000/\text{EEW}$ );
- Peso equivalente de hidroxilos activos (AHEW – active hydrogen equivalent weight) = quantidade de resina, em gramas, contida num equivalente hidroxilo;
- Número hidroxilo = número de equivalentes hidroxilos contido num quilograma de endurecedor ( $= 1000/\text{AHEW}$ );
- Peso Molecular (MW)  $= 2 \times 1000 / n^{\circ} \text{ epóxido}$ ;
- Funcionalidade epoxídica = número de locais reactivos por unidade molecular;
- Razão de mistura estequiométrica (phr) = razão de mistura que permite que todas as unidades reactivas da resina epoxídica reajam com todas as unidades do endurecedor durante a cura. O cálculo da quantidade, em peso, de endurecedor por 100 gramas de resina é dado por:

$$\text{phr} = \text{AHEW} \times 100 / \text{EEW} \quad (2.1)$$

As elevadas densidades de reticulação dos polímeros termoendurecíveis resultam da reacção de unidades monoméricas com uma funcionalidade superior a 2. As propriedades mecânicas, para além de dependerem da natureza e rigidez das unidades monoméricas, são fortemente afectadas pelo número e funcionalidade epoxídica que determinam a densidade de reticulação, ou seja, o peso molecular entre duas reticulações adjacentes.

A razão de mistura entre a resina epoxídica e o endurecedor exige o conhecimento exacto dos pesos equivalentes dos grupos reactivos para se obter boas propriedades mecânicas e químicas. No entanto,

quando existem contaminantes, esta razão de mistura pode afastar-se da razão estequiométrica exacta. Desvios superiores a 2% do valor optimizado podem já afectar significativamente as características do material curado [Boogh e Mezzenga, 1999].

As elevadas densidades de reticulação destas resinas provocam fragilidade e reduzida tenacidade à fractura. Em aplicações em que se pretende aumentar a flexibilidade, e a tenacidade à fractura e o alongamento à ruptura são críticos, podem adicionar-se modificadores de tenacidade. Estes podem ser borrachas líquidas, do tipo butadieno acrilonitrilo (CTBN ou ATBN) [Karger e Friedrich, 1993], cujas partículas impedem a propagação das fendas. Outra solução consiste na mistura com termoplásticos tenazes, cujos mecanismos de reforço actuam por “crazing”, resistência ao corte e cavitação em volta do agente de reforço [Donald e Kramer, 1982; Borggrere e Gaymans, 1989].

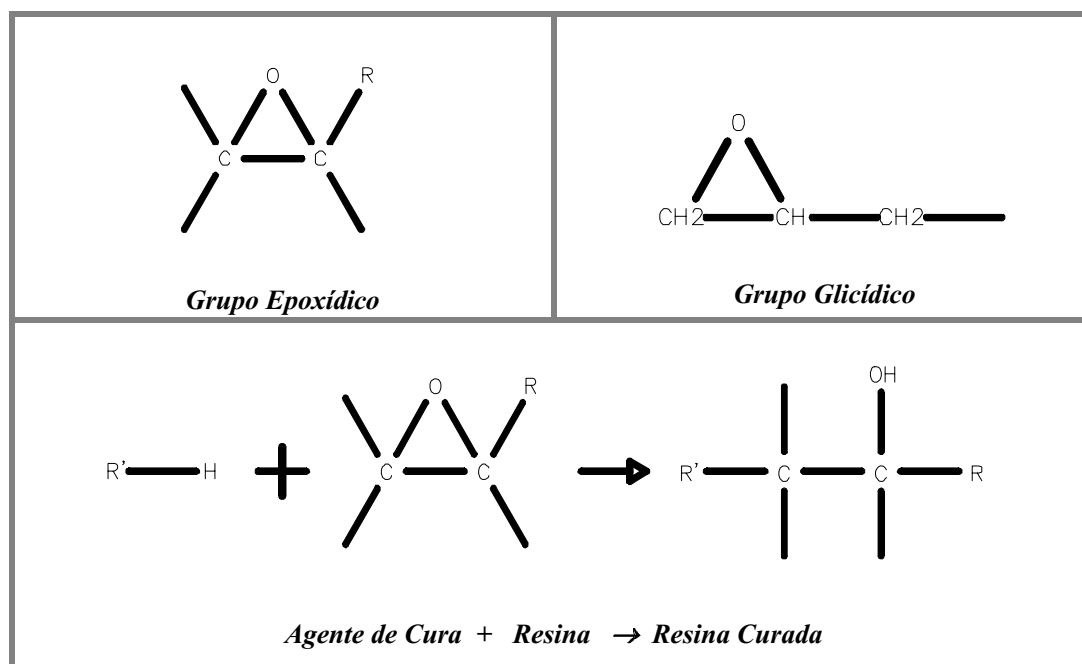
Há basicamente dois tipos de resinas epoxídicas:

- Resinas glicídicas obtidas por reacção da epícloridina com compostos contendo átomos de hidrogénio reactivos, tais como as aminas e os fenóis (mais largamente usadas);
- Resinas cicloalifáticas obtidas por epoxidação perácida de olefinas.

As normas ASTM D1763 – 94 e D3013-94 definem especificações normalizadas para as resinas epoxídicas. Tendo em conta a sua natureza química estas podem ser divididas em grupos e sub-grupos.

Os agentes de cura podem ser catalíticos ou correactivos. No primeiro caso, o tratamento de cura consiste na reacção de grupos oxiranos e grupos hidroxilos das resinas com os agentes de cura que contêm átomos de hidrogénio reactivos (figura 2.20). Outras reacções de cura consistem na homopolimerização do epóxido, resultando num poliéter. Neste último caso, o agente de cura é do tipo catalítico, pois funciona apenas como iniciador da reacção de cura, não participando directamente como agente de reticulação. As propriedades das resinas curadas dependem da composição da resina, tipo de endurecedor, temperatura e programa de cura [May, 1988].





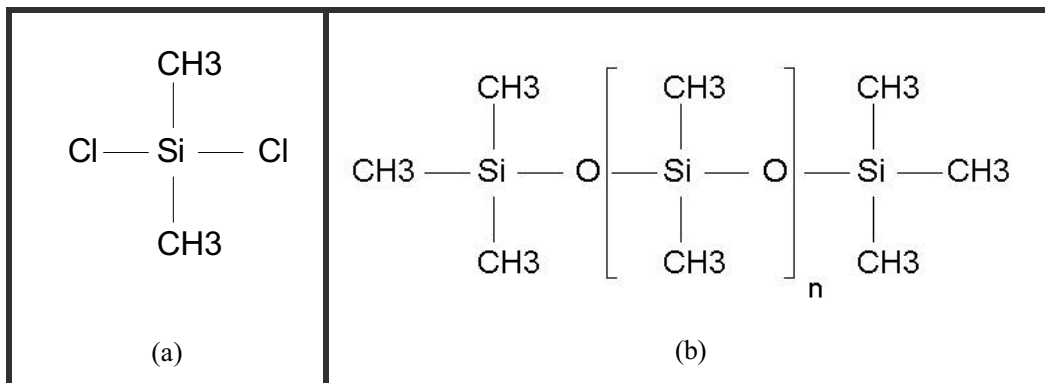
**Figura 2.20** Noções básicas sobre a composição de uma resina epoxídica e a respectiva reacção de cura [May, 1998].

Teoricamente, qualquer composto orgânico com átomos de hidrogénio activos pode funcionar como agente de cura de uma resina epoxídica. No entanto, só um número limitado é usado nos sistemas industriais, sendo designados habitualmente por endurecedores. Considerando a reactividade relativa, os endurecedores habituais podem ser ordenados sequencialmente, por ordem crescente, do seguinte modo: aromáticos OH < anidridos < aminas aromáticas < aminas cicloalifáticas < aminas alifáticas < ácido sulfídrico (SH).

### ● Resinas de Silicone

As resinas de silicone apresentam a característica específica de possuírem uma estrutura inorgânica baseada em silicone [Lynch, 1978]. O elemento base é o silano, cuja estrutura química se apresenta na figura 2.21. Os silicones são poliorganosiloxanos que apresentam uma cadeia principal constituída por átomos alternados de silício e oxigénio (-Si-O-Si-O-) que lhes confere inércia química e estabilidade térmica. Pode-se modificar a sua estrutura através da incorporação de grupos laterais baseados em carbono, sendo o grupo metilo o mais frequente. As resinas de metilsilicone ou metilfenilsilicone surgem, em geral, na forma de solução em solventes orgânicos como o tolueno e o xileno. A polimerização é produzida pela acção do calor na presença dum catalisador. Uma estrutura típica na

forma linear espiralada é apresentada na figura 2.21b. Os grupos metilo podem rodar livremente em torno do eixo silício-oxigénio.



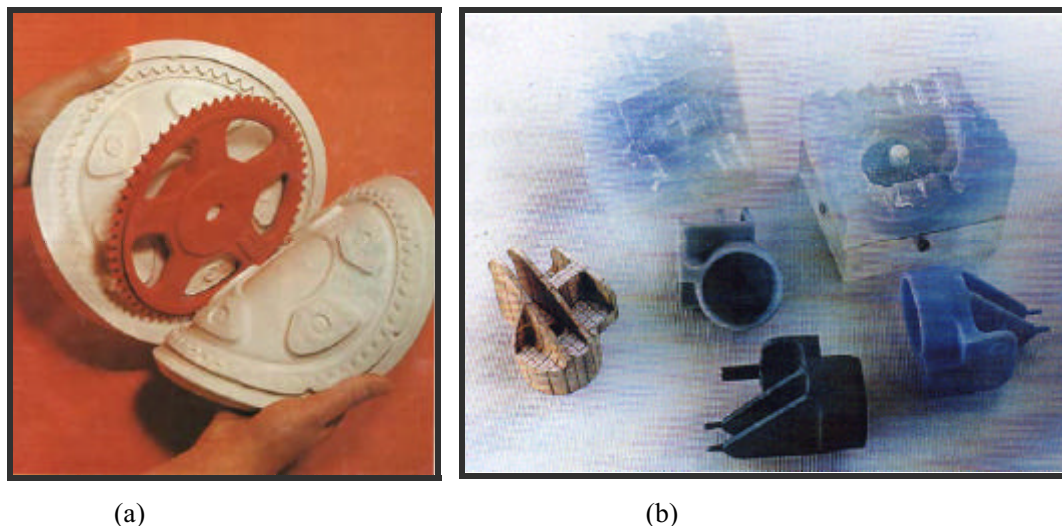
**Figura 2.21** (a) Estrutura química dos silanos; (b) Estrutura química de polímero de silicone linear [Wacker-Chemie, 1994].

As ligações silício-oxigénio são muito resistentes, o que explica a excelente estabilidade térmica, as boas propriedades eléctricas e resistência às radiações UV e IR, no entanto são atacadas por vapor e bases fortes. Até temperaturas de 250°C as propriedades eléctricas e mecânicas são pouco afectadas.

As resinas de silicone podem ser produzidas na forma de borracha, resina dura, líquidos e massa consistente, dependendo do peso molecular e configuração das moléculas. As borrachas são em geral baseadas em polidimetilsiloxanos. Podem ser usadas como vedantes, em aplicações de medicina, eléctricas e electrónicas. Podem ser classificadas em HTV - cura a alta temperatura e RTV - cura à temperatura ambiente. As borrachas silicone HTV são curadas na presença de peróxidos orgânicos e são usadas cargas de reforço, como por exemplo, sílica fumada, para se atingir a necessária resistência. Outros materiais incluem o quartzo, a diatomite, o caulino, a mica e o negro de fumo. As borrachas RTV de dois componentes são curadas por mecanismos de condensação ou adição. São muito utilizadas na fabricação rápida de moldes flexíveis (figura 2.22). Estes silicones são cerca de 10 vezes mais permeáveis aos gases do que a borracha natural. Existem formulações que podem ser usadas em moldes de injeção em que a cura se faz em 3 segundos a baixa temperatura [Wacker-Chemie, 1994].

As resinas rígidas de silicone são misturas de organosilanos hidrolizados que podem apresentar graus variáveis de reticulação. O calor e/ou o catalizador provocam a condensação dos grupos silanol para gelificar a resina. Os compósitos de resina de silicone reforçada com fibras são usados, tipicamente,

em moldações para altas temperaturas, em engenharia mecânica e em indústria médica [Wacker-Chemie, 1994].



**Figura 2.22** (a) Molde em silicone [Wacker 1994]; (b) Os moldes de silicone permitem converter os modelos e protótipos noutros materiais e fabricar ferramentas.

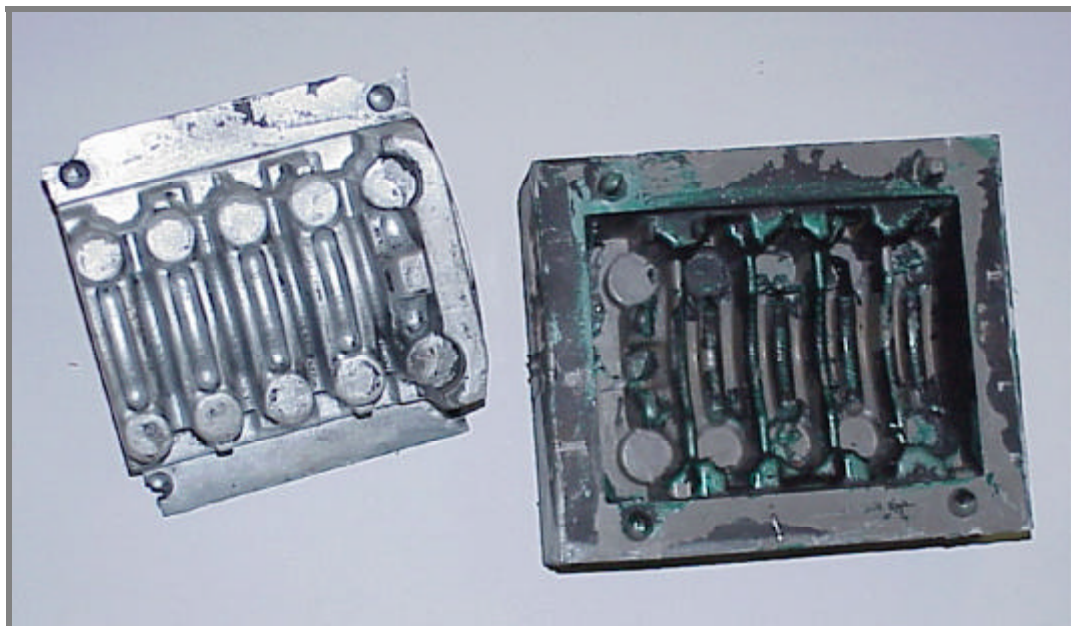
### ● Resinas de Poliuretano (PUR)

Os poliuretanos abarcam uma ampla gama de materiais sólidos e espumas. Contêm o grupo uretano característico  $\text{-NHCOO-}$ , sendo produzidos por reacção entre poli-isocianatos e polióis (contendo grupos hidroxilo) [Hespe, 1997]. 50% dos poliuretanos são usados na forma de espumas flexíveis e rígidas. Com grande interesse comercial pode-se citar os toluenodisocianatos (TDI) usados nas espumas flexíveis e os polidifenilmetanodisocianatos (PMDI), aplicados, em geral, na produção de espumas rígidas. O agente expensor é a água, que ao reagir com o isocianato produz dióxido de carbono. Reduzindo o teor de água obtém-se uma estrutura microcelular mais fina. O grau de rigidez da espuma depende da utilização de polióis de funcionalidade mais elevada que provocam um maior grau de reticulação. Frequentemente, as formulações são constituídas por misturas de polióis, agentes de reticulação, catalizadores e agentes expansores.

Como desvantagens apresentam temperaturas de utilização que não devem exceder os  $100^{\circ}\text{C}$ , uma resistência e rigidez limitadas e são atacados por ácidos e bases fortes, água quente e vapor.

Nos PUR sólidos não se usam os agentes expansores. Utilizam-se com cargas metálicas na indústria de moldes (figura 2.23). Na indústria automóvel tem-se desenvolvido a tecnologia de moldação por

injecção reactiva RIM (Reaction Injection Moulding) que utiliza sistemas de poliuretanos muito reactivos que são misturados numa câmara a alta pressão e injectados no molde, sendo desmoldados em apenas um minuto.



**Figura 2.23** Molde de poliuretano carregado com pó de alumínio, obtido por tecnologias de fabrico rápido de ferramentas.

### 2.2.5 Estrutura das resinas epoxídicas curadas com aminas

Seguidamente vão apenas ser analisadas com detalhe as reacções de cura das resinas epoxídicas com as aminas, visto serem os sistemas mais usados, além de que são o objecto central deste trabalho.

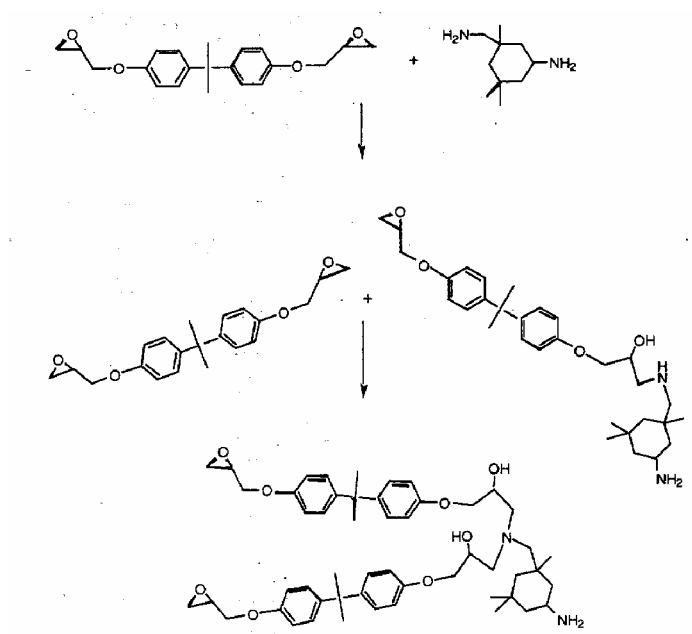
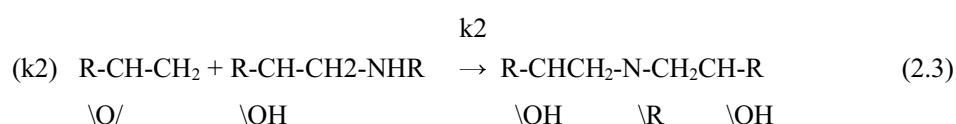
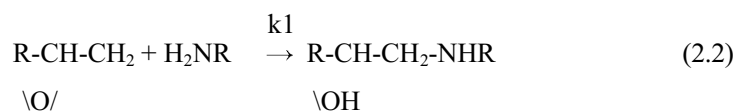
#### 2.2.5.1 Química da reacção de cura e estrutura de redes de epóxidos

A reacção de cura dos sistemas epóxido – amina envolve diferentes mecanismos de reacção [Rozenberg, 1986; Zelenka et al., 1991; Morgan, 1985]:

- Adição da amina ao grupo epoxídico;

- Homopolimerização do grupo epoxídico e eterificação ou polimerização iónica;
- Ciclização;
- Reacções de degradação e transformações laterais.

A reacção de adição em epóxidos baseados em éter diglicídico de bisfenol A (DGEBA) constitui, na maior parte dos casos, a reacção predominante, dividindo-se em duas etapas (figura 2.24):



**Figura 2.24** Reacção de reticulação com aminas em resinas baseadas em DGEBA [Boogh e Mezzenga, 2000].

Na reacção de reticulação de uma resina epoxídica com uma amina primária, o grupo amina reage com o grupo epoxídico para formar um grupo hidroxilo e um grupo amina secundário (eq. 2.2). Numa

segunda etapa, este último pode reagir novamente com um grupo epoxídico, resultando um grupo amino terciário e outro grupo hidroxilo (eq. 2.3). Da reacção epóxido-amina primária resulta uma polimerização linear, enquanto que a reacção epóxido-amina secundária origina ramificações tridimensionais (figura 2.24). A amina terciária actua apenas como agente de cura catalítico.

Para a mesma reactividade dos dois hidrogénios do grupo de amina primário resulta que a razão entre as constantes cinéticas das duas reacções é igual a  $\frac{1}{2}$  ( $k_2/k_1 = \frac{1}{2}$ ), pois a amina primária possui dois hidrogénios e a amina secundária apenas um. Na realidade, o hidrogénio da amina secundária reage mais lentamente, pelo que as aminas exibem o chamado efeito de substituição negativo, isto é,  $\rho = k_2/k_1 < \frac{1}{2}$ , devido ao facto da reactividade do grupo funcional depender do estado da funcionalidade vizinha [Miller e Macosko, 1980]. Este valor depende da estrutura das aminas e é mais reduzido para as aminas com grupo funcional inibido estericamente [Buckley e Roylance, 1982; Johncock et al., 1985; Duffy et al., 1987].

A eterificação (E-OH) consiste na reacção entre o epóxido e o grupo OH dos produtos de adição formados. A homopolimerização (E-E) consiste na polimerização aniónica e catiónica de epóxidos. As reacções de eterificação e homopolimerização necessitam da presença de catalisadores ou aminas terciárias. Nos sistemas DGEBA-aminas alifáticas, e para temperaturas inferiores a 150°C, estas reacções têm pouca probabilidade de ocorrer em misturas estequiométricas. Mas se o componente epoxídico estiver em excesso, estas reacções tornam-se operativas após todos os grupos amino terem sido consumidos [Dusek et al., 1977]. Para se assegurar tempos de utilização alargados, é necessário que a velocidade de reacção do epóxido-amina primária (E-AP) seja consideravelmente maior do que a do epóxido-amina secundária (E-AS), e que esta última não ocorra a baixas temperaturas.

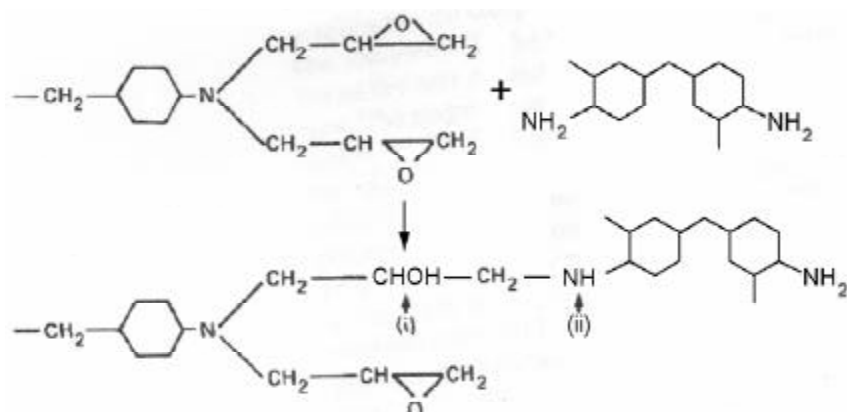
Ao contrário das resina epoxídicas baseadas em DGEBA cuja cinética pode ser descrita por apenas duas constantes, as resinas baseadas em DGA exibem um efeito de substituição positivo. Este efeito significa que após um grupo epoxídico ter reagido com uma amina, o grupo epoxídico adjacente vê aumentada a respectiva reactividade pelo hidroxilo formado.

As reacções de eterificação e homopolimerização dependem das características da amina e da temperatura [Byrne et al., 1983; Riccardi e Williams, 1986; Zukas et al., 1982]. Os sistemas epoxídicos do tipo de aminas diglicídicas apresentam a particularidade da presença do grupo amino terciário na molécula epoxídica e a proximidade estérica dos 2 grupos epoxídicos. Estas características promovem a tendência para a eterificação (E-OH), nomeadamente, em sistemas com aminas

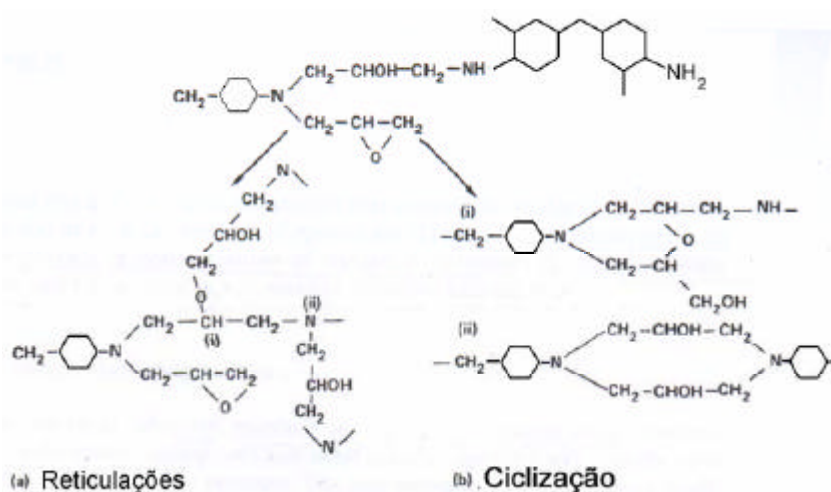
aromáticas [Attias et al., 1987; Gupta et al., 1983; Doskocilova et al., 1985; Reyx et al., 1988] e aumentam a probabilidade de ciclização [Byrne et al., 1983, Grenierloustalot et al., 1984; Costes et al., 1989]. Os produtos com hidroxilos derivados das reacções de E-PA e E-SA melhoram o consumo dos epóxidos através das reacções (E-OH). As velocidades de reacção de E-AS e E-OH são muito mais lentas que as reacções E-AP. As primeiras etapas do processo de cura são dominadas pela reacção E-AP até as aminas primárias terem sido consumidas. As etapas finais são dominadas pela reacção E-OH.

Como se pode ver nas figuras 2.25 e 2.26, as reacções E-OH e E-AS podem ocorrer intermolecularmente por reticulação ou intramolecularmente formando anéis internos (ciclização). Através de estudos de modelação prevê-se que baixas viscosidades no processo de cura provoquem a formação de anéis em cerca de 75% das reacções E-AS e E-OH. Este valor aumenta para altas viscosidades [Morgan, 1985].

A esterificação é relativamente lenta (cerca de 3 a 6% da velocidade de adição), mas a sua velocidade e extensão relativa aumentam com o aumento da conversão e com o excesso de epóxidos, originando anéis de seis e sete membros como principais produtos de reacção. No estudo da reacção de DGA com NMA, Matejka constatou que devido à esterificação foi necessário utilizar um excesso de 35% de grupos epoxídicos para se atingir a total conversão da amina [Matjeika e Dusek, 1989]. A exigência de altas temperaturas deve-se ao facto da energia de activação da esterificação e ciclização ser mais elevada em relação à reacção de adição intermolecular [Matjeika et al, 1985]. Nestes sistemas epoxídicos existe uma pronunciada ciclização a curta distância, o que origina uma gelificação mais lenta quando comparada com a das redes baseadas em DGEBA.



**Figura 2.25** Reacção epoxy-amina primária numa resina baseada em aminas diglicídicas; (i) e (ii) representam os locais para as reacções E-OH e E-AS, respectivamente [Morgan, 1979].



**Figura 2.26** Processo de cura em resinas baseadas em aminas diglicídicas; (i) Reacções Epoxy-hidroxilo e; (ii) epoxy-amina secundária que formam: (a) reticulações intermoleculares e, (b) ciclização intramolecular [Morgan, 1979].

Alguns modificadores de resinas incluídos nas formulações (poliésteres, poliuretanos, silicones e acrílicos) podem talhar certas propriedades como, por exemplo, a tenacidade, a flexibilidade e a adesão.



Os diluentes não reactivos diminuem o calor libertado durante a reacção exotérmica de cura e a viscosidade e aumentam o tempo de aplicação. Não são usados intensivamente, pois provocam uma redução nas propriedades finais da resina curada.

O processo de cura é, em geral, caracterizado por calorimetria de varrimento diferencial (DSC – differential scanning calorimetry) e espectroscopia de infra-vermelhos por Transformada de Fourier (FTIR – Fourier transform infrared spectroscopy):

### 2.2.5.2 Tipos de aminas

Como já se referiu, as aminas primárias apresentam uma velocidade de reacção duas vezes superior à velocidade das aminas secundárias. Esta velocidade depende ainda da estrutura química das aminas e, daí o facto de as aminas aromáticas exigirem temperaturas de cura mais elevadas do que as aminas alifáticas, cujo processo de reticulação se pode realizar mesmo à temperatura ambiente. Para o desenvolvimento da reticulação tridimensional, as resinas epoxídicas devem ser curadas com diaminas ou poliaminas contendo principalmente grupos de aminas primárias, de preferência a aminas monofuncionais. As resinas alifáticas, com baixas temperaturas de cura, apresentam tempos de utilização e desempenho a altas temperaturas limitados. Por outro lado, são de baixo custo e de viscosidade reduzida. As aminas aromáticas permitem obter a máxima resistência química, tempos de utilização longos e excelente desempenho a alta temperatura, mas exigem temperaturas e tempos de cura elevados. As aminas primárias/terciárias e as cicloalifáticas, com temperaturas moderadas de cura, oferecem um compromisso entre estes dois tipos extremos de aminas, apresentando, em geral, desempenho mecânico a temperaturas elevadas, resistência química e resistência aos solventes superiores aos obtidos com aminas alifáticas curadas à temperatura ambiente. A polimerização com aminas apresenta o inconveniente de produzir uma certa sensibilidade à humidade, designadamente em ambientes quentes e húmidos. Este facto deve-se à natureza hidrofílica (grupos hidroxilos) e ao elevado estado energético da reacção de polimerização.

### 2.2.5.3 Gelificação, vitrificação e diagramas TTT

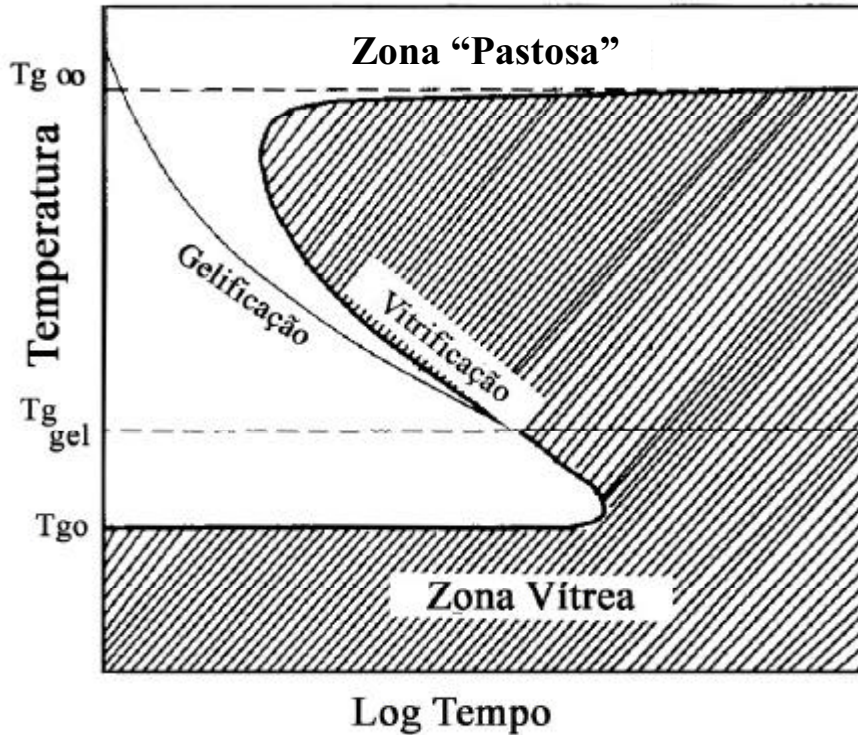
Durante o processo de cura de uma resina dá-se um aumento da viscosidade e da temperatura. O aumento de temperatura derivado da reacção exotérmica resultante da formação de novas ligações químicas, numa primeira fase, provoca o decréscimo da viscosidade, melhorando o processo de

remoção de bolhas de ar e a molhagem de agentes de reforço. Em seguida, a viscosidade aumenta para valores infinitos, fazendo com que a resina deixe de ser processável – ponto de gelificação. No caso das resinas epoxídicas, o ponto de gelificação corresponde à reacção de 60-70% dos grupos epoxídicos. Forma-se então uma rede elástica em que o peso molecular e a densidade de reticulação aumentam até se formar um sólido de estrutura vítrea – fase de vitrificação. O processo de cura é assim caracterizado por dois mecanismos: a gelificação e a vitrificação. A vitrificação constitui o ponto de viragem de um controlo dirigido pela cinética química das reacções para um controlo dominado pela difusão. Para temperaturas acima de  $T_g$  há um abrandamento do processo de solidificação (controlado por difusão) que acaba por determinar o grau de conversão.

Na prática, não é possível obter um material 100% curado, pois seria preciso que todos os grupos reactivos da resina e do agente de cura se encontrassem. Devido ao facto das reacções finais serem controladas por difusão, originam-se estruturas heterogéneas que contribuem para o aparecimento de tensões residuais. É assim desejável que o processamento se faça com o grau de cura mais elevado, reduzindo-se a heterogeneidade e evitando-se assim que os grupos reactivos ainda presentes reajam com solventes ou outros químicos, prejudicando posteriormente a sua resistência química. Logo não é aconselhável realizar o controlo de propriedades através de curas incompletas. Para se obter uma rigidez mais reduzida, mantendo uma elevada estabilidade, é preferível utilizar um termoendurecível com uma densidade de reticulação mais baixa, mas completamente curado [Ehrenstein, 2001]. A temperatura de transição vítrea constitui um bom indicador do grau de cura, pois aumenta durante a cura, atingindo um valor máximo quando o material está completamente curado. Elevando a temperatura acima de  $T_g$ , aumenta-se a flexibilidade da estrutura, dando aos grupos reactivos restantes a possibilidade de participarem na formação da rede reticulada.

As alterações verificadas durante o processo de cura podem ser completamente identificadas num diagrama TTT (tempo, temperatura e transformação) [Enns e Gilham, 1983]. O diagrama da figura 2.27 pode ser dividido em 4 regiões, de acordo com a temperatura de cura. Abaixo da temperatura de transição vítrea do monómero  $T_{go}$ , o sistema mantém-se sempre no estado sólido vítrificado, sendo a reacção controlada pelo processo de difusão a baixa temperatura. Estas temperaturas permitem o armazenamento dos compósitos do tipo prepreg num estado de baixo grau de cura, durante longos períodos antes da fase de conformação. Quando se atravessa a curva de vitrificação, o sistema que se encontra no estado líquido, vitrifica, passando então a reacção a ser controlada por difusão. No intervalo entre a transição vítrea de gelificação,  $T_{gGEL}$ , e a temperatura de transição infinita (cura completa),  $T_{go}$ , o sistema evolui para gel e finalmente para o estado vítreo. Se a cura se fizer a

temperaturas acima de  $T_{go}$ , o sistema gelifica ao atravessar a linha de gelificação, mas como não atravessa a linha de vitrificação, permanece num estado pastoso.



**Figura 2.27** Diagrama TTT típico de cura de um sistema epoxídico [Enns e Gilham, 1983].

#### 2.2.5.4 Influência da estrutura física nas propriedades mecânicas

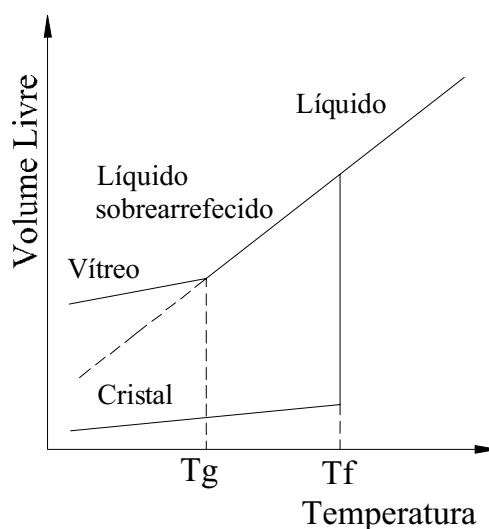
Segundo Morgan, os principais parâmetros físicos que controlam as características mecânicas das resinas epoxídicas são [Morgan, 1985]:

- Heterogeneidades macroscópicas;
- Volume livre do estado vítreo;
- Características da estrutura reticulada.

As heterogeneidades macroscópicas podem ser microporosidades resultantes de ar, humidade ou outras substâncias de baixo peso molecular, que ficam aprisionados no material durante o

processamento. Estas últimas podem ter origem num deficiente processo de mistura ou no material que não reagiu e se aglomera ou cristaliza.

O volume livre está dependente da história térmica do polímero [Morgan, 1985]. No estado líquido o volume livre decresce linearmente com o abaixamento da temperatura. Abaixo de  $T_g$ , a mobilidade decresce substancialmente e as mudanças de volume livre ficam inibidas. A extrapolação associada ao estado líquido para temperaturas abaixo de  $T_g$ , representa o mais baixo volume livre correspondente ao estado de equilíbrio (figura 2.28).



**Figura 2.28** Relações entre a temperatura e o volume livre num polímero [Morgan, 1985].

Essa reduzida mobilidade impede o fluxo que ocorre durante a deformação, originando fragilidade. O volume livre depende ainda da capacidade de empacotamento da estrutura reticulada e dos respectivos constrangimentos geométricos.

As resinas epoxídicas podem formar distribuições de densidades de reticulação heterogéneas na gama de tamanhos de 6 a 10,000 nm. A heterogeneidade pode ser originada por uma deficiente mistura dos componentes, mas também pode ser o resultado de vários factores [Morgan, 1985], tais como:

- 1 – Diferença de reactividades entre grupos funcionais;
- 2 – Grupos funcionais que não reagiram;

3 - Reacções de ciclização intramolecular;

4 - Separação de fases.

Há estudos que referem que a separação de fases se verifica através da formação de agregados de cadeias poliméricas que se formam antes da macrogelificação [Solomon et al., 1967]. A baixas temperaturas poucas partículas de gel são nucleadas e surgem assim maiores heterogeneidades. Acredita-se que estas regiões de microgel de alta densidade de reticulação se mantêm deficientemente ligadas entre si durante o processo de cura [Kenyon e Nielsen, 1969].

## **2.2.6 Reforço de partículas metálicas**

### **2.2.6.1 Empacotamento de pós. Misturas com diferentes granulometrias**

Nas moldações de resinas com cargas metálicas, os vazios entre as partículas necessitam de ser preenchidos pela resina que serve de elemento de ligação (matriz do compósito formado).

Define-se densidade de empacotamento de materiais na forma de partículas,  $f$ , através da relação:

$$f = \frac{V_r}{V_{ap}} 100 \quad (2.8)$$

em que:

$V_r$  - volume real das partículas;

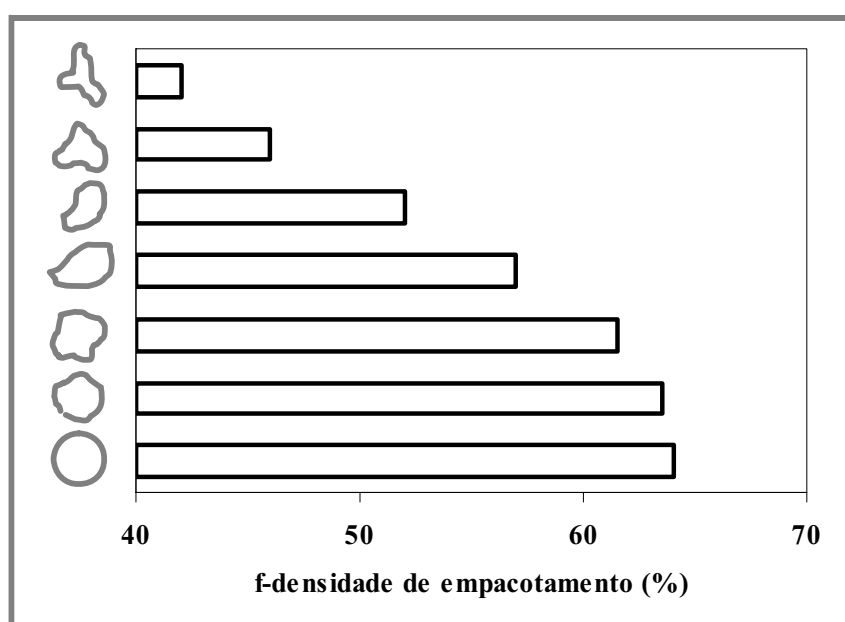
$V_{ap}$  - volume aparente, ou seja a soma do volume das partículas e o volume dos espaços entre as partículas.

A densidade de empacotamento do pó determina basicamente a fracção volumétrica de resina necessária, a condutividade térmica, o tempo de cura e a homogeneidade do produto final.

Tipicamente, os pós comerciais metálicos apresentam densidades de empacotamento no intervalo de 30 a 65% [German, 1994]. No caso particular de esferas do mesmo diâmetro, a densidade situa-se entre 60 e 64%. Características como o tamanho, a forma e a rugosidade influenciam a densidade. Como se pode ver no gráfico da figura 2.29, a densidade de empacotamento aumenta à medida que as

partículas se aproximam de uma forma equiaxial sem esquinas e baixa rugosidade. Em geral, os pós comerciais não apresentam uma granulometria única, mas são constituídos por partículas que cobrem uma distribuição de tamanhos dentro de certos limites determinada pelas operações de calibração em peneiros.

Os elevados custos das resinas carregadas com partículas metálicas comercialmente disponíveis, justificam, só por si, um estudo de compactação dos pós metálicos, com vista a otimizar a densidade de empacotamento dos pós na matriz resinosa sem perda significativa de qualidade. Densidades elevadas de cargas metálicas aumentam a condutividade térmica. Este parâmetro influi na durabilidade do molde e na rapidez de produção de peças vazadas ou injectadas.



**Figura 2.29** Variação da densidade de empacotamento em função da forma das partículas.

O estudo da mistura de partículas esféricas bimodal e em seco permite compreender facilmente o comportamento das partículas em termos de empacotamento. Nos materiais constituídos por partículas, granulometrias elevadas originam poros de grande tamanho, enquanto as granulometrias pequenas originam um número muito elevado de poros de pequena dimensão. Logo, a possibilidade de aumentar o empacotamento passa pela mistura de pós de diferentes tamanhos de modo a que as partículas pequenas preencham os espaços entre as grandes. Como se pode ver no gráfico da figura 2.30, para uma mistura de partículas esféricas com distribuição bimodal, há uma fracção de mistura

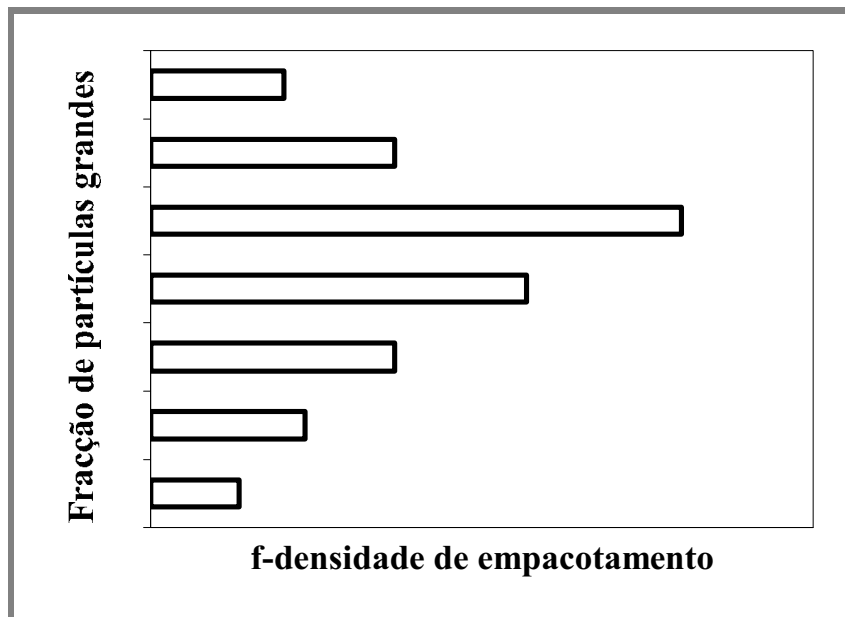
crítica que permite obter uma densidade de empacotamento máxima. Este máximo corresponde à situação em que as partículas pequenas preenchem rigorosamente todos os poros ou espaços deixados pelas partículas maiores quando contactam entre si. Teores mais baixos deixam vazios por preencher e teores mais altos, afastam as partículas grandes, reduzindo o empacotamento. Na composição de máximo empacotamento, há um volume maior de partículas grandes do que de partículas pequenas. A densidade de empacotamento ideal,  $f$ , para uma mistura de partículas bimodal será dada por [German, 1994]:

$$f = f_G + f_P(1 - f_G) \quad (2.9)$$

em que:

$f_G$  - densidade de empacotamento das partículas grandes;

$f_P$  - densidade de empacotamento das partículas pequenas.



**Figura 2.30** Variação da densidade de empacotamento em função da fracção de partículas grandes, em misturas de partículas esféricas com distribuição bimodal.

Numa mistura bimodal entende-se por fracção de partículas grandes, a razão, em percentagem, entre o volume de partículas grandes e o volume total de partículas (grandes e pequenas).

No caso de mistura de partículas esféricas com densidades de empacotamento ideais de 64%, o ponto de máximo empacotamento corresponde a uma fracção de partículas grandes de 73,4%. A diferença de tamanhos das 2 classes de partículas deverá ser igual ou superior a 7/1, pois esta relação corresponde ao tamanho dos poros que se geram quando as partículas grandes estão dispostas geometricamente em contacto ideal. Neste caso, aplicando a equação 2.9 obtém-se uma densidade de empacotamento de 86%.

Em misturas de partículas com diferentes granulometrias, conceptualmente, poderão obter-se densidades de empacotamento progressivamente mais elevadas, combinando lotes de partículas esféricas na razão de tamanhos de 7/1, como se indica na tabela 2.13.

**Tabela 2.13** Combinação de partículas esféricas na razão de tamanhos 7/1 e correspondentes densidades de empacotamento.

Nº de componentes	Razão de tamanhos	Fracção volumétrica de mistura	Densidade de empacotamento, f (%)
1	-	100	64
2	7/1	73/27	86
3	49/7/1	75/14/11	95
4	343/49/7/1	73/14/10/3	98
.....	.....	.....	.....

Na prática, as partículas dos pós comerciais não são esféricas e variam bastante em forma, tamanho e distribuição granulométrica. A homogeneidade da mistura também diminui com essa variação, resultando ganhos de densidades decrescentes em relação às misturas de partículas esféricas ideais.

Para pós com ampla distribuição de partículas, a compacidade óptima pode ser avaliada pela equação de Andreasen [German, 1994]:

$$W = A \cdot D^q \quad (2.10)$$

em que:

W - fracção em peso de partículas de tamanho inferior a D;

A e q - constantes empíricas dependentes da distribuição de tamanhos.



Quando se misturam pós de diferentes tamanhos, há uma fracção de mistura, como já se viu, que corresponde a uma capacidade de empacotamento máxima. Segundo Andreasen, essa formulação ocorre para valores de  $q$  entre 0.5 e 0.67.

Quando se misturam pó e um ligante (caso das resinas carregadas), os objectivos a atingir são:

- Revestir todas as partículas com líquido;
- Desfazer os aglomerados e eliminar o ar retido;
- Atingir uma distribuição uniforme do ligante e de tamanhos de partículas.

A falta de homogeneidade deve-se a dois factores:

- Separação entre o ligante e o pó;
- Segregação do pó devido às diferenças de tamanho, forma ou densidade.

Para que as partículas sejam facilmente revestidas, um ligante deve ter baixa viscosidade e uma boa acção molhante sobre elas. Por outro lado, uma viscosidade demasiado baixa do ligante, facilita a segregação e dificulta a obtenção de uma mistura homogénea. Este processo de segregação pode ser explicado com base na lei de Stokes que determina que a velocidade de queda livre das partículas esféricas varia proporcionalmente com o quadrado do seu diâmetro e inversamente com a viscosidade do fluido dispersante.

Embora a segregação possa ter origem em 3 causas que são o tamanho, a forma e a densidade, a primeira, em geral, é a dominante. A segregação diminui significativamente para tamanhos de partículas abaixo de 150  $\mu\text{m}$  e com o aumento da sua irregularidade, devido a um maior atrito entre elas. As condições de processamento da mistura (tipo de misturador usado, velocidade, volume relativo de pó, etc.) devem ser bem ponderadas a fim de se reduzir a segregação e obter misturas homogéneas. Se as partículas tendem a aglomerar-se como é o caso das partículas sub-micrométricas, é difícil conseguir obter misturas homogéneas. Deve-se ter ainda em atenção que partículas pequenas e irregulares obrigam a tempos de mistura mais elevados.

### 2.2.6.2 Meios e Técnicas de Processamento

Para se obter bons resultados no processamento de resinas epoxídicas é importante seleccionar cuidadosamente para cada aplicação específica, o tipo de resina, endurecedor e outros aditivos. Para além destes cuidados é essencial também adquirir um bom conhecimento e experiência sobre as técnicas mais adequadas de processamento.

Para utilização à escala industrial devem adquirir-se equipamentos automáticos de doseamento e mistura, com possibilidade de aplicação de calor com o fim de reduzir a viscosidade ou encurtar o tempo de cura. Quando há necessidade de obter produtos curados sem porosidades, existem também equipamento para realizar a mistura em vácuo e o vazamento directo sobre o modelo. Estes equipamentos além de minimizarem o contacto directo destes produtos com os operários, permitem também obter misturas homogéneas e produtos finais com boas características.

Em aplicações de grande volume devem utilizar-se formulações com tempos de utilização longos e, se necessário, promover o arrefecimento para prolongar o tempo de aplicação.

Reduzir a viscosidade através do aumento da temperatura constitui uma técnica para misturar elevadas cargas de aditivos sólidos. Este procedimento permite também eliminar mais facilmente o ar retido.

As reacções de cura das resinas epoxídicas são significativamente exotérmicas. Em especial, na preparação de grandes volumes deve-se evitar o excessivo aquecimento, repartindo a mistura total em lotes mais pequenos.

Deve ainda definir-se os procedimentos que garantam uma manipulação segura destes produtos que, em geral, apresentam elevados riscos para a saúde humana (pele, vias respiratórias, toxicidade elevada).

### 2.2.7 Reforço de Fibras

A natureza, tipo e o volume de fibras são o elemento principal que molda as propriedades finais do compósito. Ajustamentos mais finos podem ser obtidos controlando a orientação das fibras. Para que as fibras constituam um eficiente meio de reforço, estas devem ter as seguintes características:

- Módulo de elasticidade consideravelmente mais elevado do que o material da resina a ser reforçada (2 a 3 vezes superior, no mínimo);
- Tensão limite de elasticidade mais elevada;
- Geometria adequada à mistura com a resina;
- Assegurar uma boa adesão com a resina;
- Não serem atacadas pela resina ou outro constituinte da mistura.

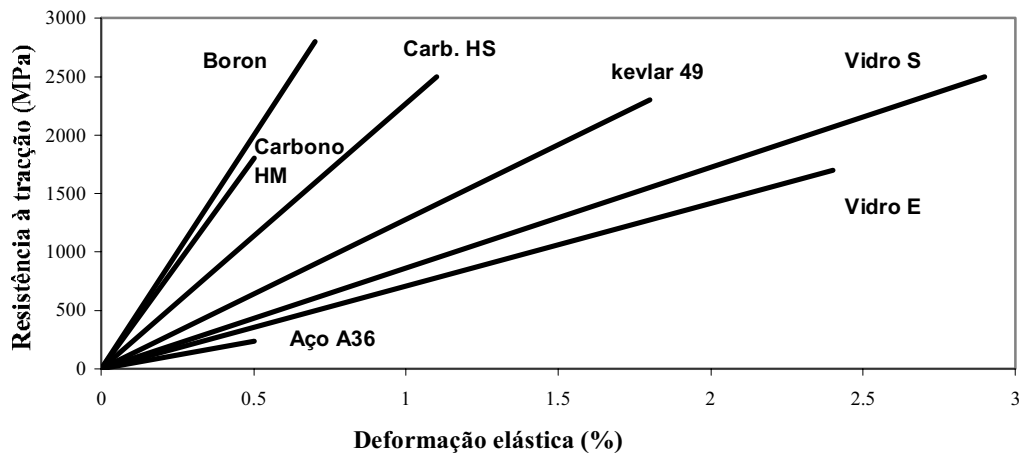
É fundamental que as forças estabelecidas entre as fibras e a matriz sejam suficientemente fortes para evitar o arranque das fibras. As fibras mais conhecidas são as seguintes: vidro, aramida, carbono, boro, sisal, asbestos e whiskers. A tabela 2.14 mostra as características médias das fibras mais utilizadas em compósitos de matriz polimérica [Callister, 2000]. A figura 2.31 permite visualizar rapidamente as diferenças de comportamento exibidas por diferentes materiais constituintes das fibras.

**Tabela 2.14** Características técnicas das fibras mais utilizadas em compósitos de matriz polimérica [Callister, 2000].

	Densidade	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Extensão (%)	CTE ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{K}$ )	Condutividade térmica (W/ m. K)	Calor específico (J/Kg. $^{\circ}\text{K}$ )	Resistência eléctrica ( $\Omega\cdot\text{m}$ )	Preços 2004* (€/kg)	Preço relativo (ref: aço A36 = 1)
<b>Aramida (kevlar 49)</b>	1.44	3600 4100	131	2.8	-2(L) 60(T)	-	31		52.4	74.9
<b>Carbono SM (PAN)</b>	1.78	3800 4200	230	2	-0.6(L) 10(T)	11		$17 \times 10^{-6}$	80.7	115.3
<b>Carbono IM (PAN)</b>	1.78	4650 6350	285	1.8	-0.6(L)	15		$15 \times 10^{-6}$	171.0	244.3
<b>Carbono HM (PAN)</b>	1.81	2500 4500	400	0.6	-0.5(L) 7(T)	70		$9.5 \times 10^{-6}$	-	-
<b>Vidro E</b>	2.58	3450	72.5	4.3	5	1.3	19.3	$4 \times 10^{-14}$	8.1	11.6

(L) – longitudinal; (T) – Transversal; SM – Módulo normal; IM – módulo intermédio; HM – módulo alto.

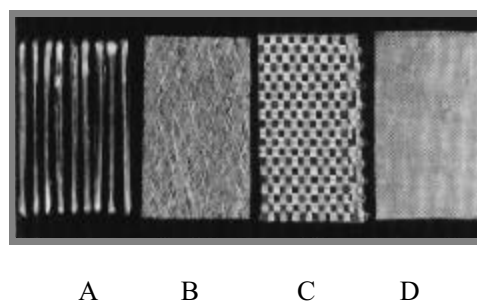
\* Custo médio típico de tecido de 300 gr/m2 [<http://www.netcomposites.com>].



**Figura 2.31** Comportamento de fibras de diferentes materiais e qualidades, analisado num ensaio à tracção.

Durante a formação das fibras poliméricas, os eixos das cadeias poliméricas alinham-se na direcção axial dos filamentos. Daqui resulta que a resistência da fibra reflecte a resistência das ligações covalentes das cadeias principais e não a resistência mais fraca de outras ligações secundárias ou laterais entre as macromoléculas. Daí obterem-se resistências e módulos de elasticidade nas fibras significativamente mais elevados do que na forma de material maciço [Courtney, 1997].

As formas mais comuns de fibras comerciais são as seguintes (figura 2.32):



**Figura 2.32** Produtos de fibras: (A) Feixes de fibras contínuas (rovings); (B) Manta (mat); (C) Tecido (woven rovings); (D) Manta de Superfície (fabric) [Verpoest, 2000].

- Feixes de fibras contínuas (em geral, enroladas em bobines cilíndricas);
- Fibras cortadas – comprimentos entre 0.5 e 50 mm;
- Fibras moídas – comprimentos entre 0.05 e 0.5 mm;
- Roving – feixe de fibras contínuas e paralelas enroladas em bobines;
- Mantas de filamentos contínuos ou cortados. Uma variante é a manta de superfície que é um produto leve, flexível e resistente destinado a produzir um bom acabamento superficial;
- Tecidos de fibras contínuas;
- Produtos compostos – Mistura pré-preparada que tem a vantagem de eliminar erros de mistura e permitir cadências de produção elevadas. (ex. prepreg, pré-formados, Dough Moulding compound - DMC e o Sheet Moulding Compound - SMC, etc.).

Na forma de tecidos há uma grande variedade de padrões que são o resultado do modo como a trama é entrelaçada com a teia.

### 2.2.7.1 Fibras de vidro

As fibras de vidro mais usadas como reforço são: Vidro E (aluminoborosilicato de cálcio com um conteúdo máximo de alcalinos de 2%) e Vidro S (aluminosilicato de magnésio) [Watson, 1987; Antequera et al., 1992].

O vidro E é usado predominantemente como reforço na indústria de plásticos e indústria têxtil, apresentando boas características eléctricas, de estabilidade dimensional, resistência à humidade, baixo custo e durabilidade.

As fibras S apresentam resistência e módulo de elasticidade mais elevados, com boa retenção destas propriedades a alta temperatura. O seu elevado custo restringe o seu campo de aplicação a indústrias

como a aeroespacial. A tabela 2.15 destaca as diferenças nas características técnicas destas duas classes de fibra de vidro.

**Tabela 2.15** Propriedades das fibras de vidro mais usadas [Watson, 1987; Antequera et al., 1992].

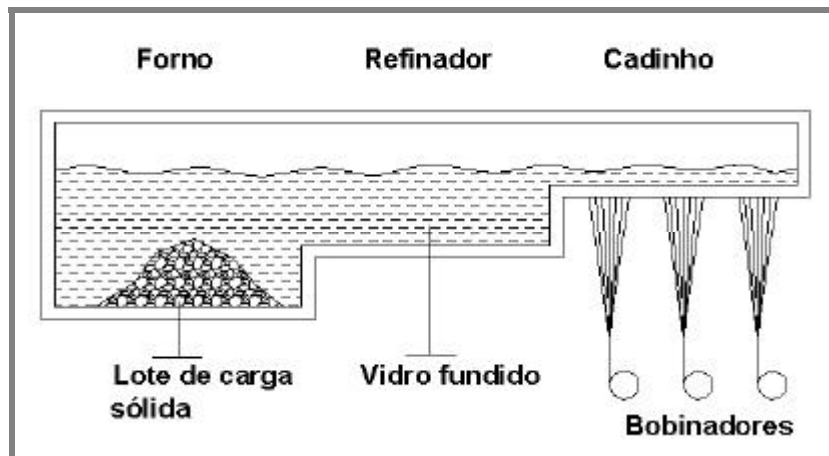
	Densidade	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade tração (GPa)	Coef. expansão térmico, CTE ( $10^{-6}/K$ )	Constante dieléctrica relativa
<b>Vidro E</b>	2.58	3450	72.5	5.0	6.3
<b>Vidro S</b>	2.48	4590	86.0	5.6	5.1

As fibras de vidro cortadas são muito usadas na indústria de injeção, tendo em geral comprimentos que não excedem os 6 mm. Podem ser misturadas com as resinas em seco ou alimentadas directamente na máquina de moldação juntamente com a resina. Também podem ser usadas como reforço em aplicações com resinas termoendurecíveis.

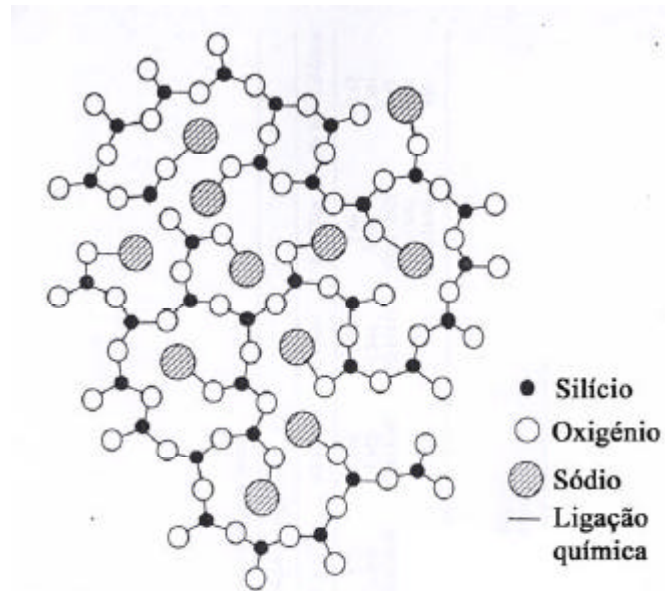
Nas modernas fábricas de vidro, o processamento está altamente automatizado. Os componentes do vidro são misturados nas devidas proporções numa estação própria e depois são transportados para o forno. O forno é composto por 3 secções, como se pode ver no esquema da figura 2.33. Na primeira secção o material é fundido e homogeneizado a cerca de 1370°C e, simultaneamente os gases são removidos. Na secção de refinamento, a temperatura baixa para 1340°C. Na última secção o vidro está a 1260°C e escoar-se através de uma feira em liga de platina-ródio com milhares de furos que se situa na base do cadinho. Nesta estação de formação das fibras, a temperatura é controlada com precisão para manter uma viscosidade adequada. À saída da feira o vidro arrefece rapidamente (primeiro, por radiação e depois por pulverização com água), sendo aplicado um tratamento superficial (“sizing”) que lhe confere características específicas de integridade, atrito reduzido, compatibilidade com resinas e propriedades de adesão. Finalmente os filamentos são reunidos num feixe e enrolados em bobinadores.

A estrutura das fibras de vidro é amorfa, sendo formada por silicatos. A sílica forma uma rede tridimensional de ligações Si-O em que a célula unitária é o tetraedro de  $[SiO_4]^{4-}$  (figura 2.34). Os óxidos de alumínio, titânio e zircónia fornecem catiões que substituem átomos de silício, mantendo a

estabilidade da rede. Pelo contrário, os óxidos de cálcio, sódio, bário, zinco, boro e magnésio são designados modificadores, pois apenas podem formar uma ou duas ligações químicas.



**Figura 2.33** Processo de formação das fibras de vidro [Watson, 1987].



**Figura 2.34** Estrutura amorfa de um vidro típico [Dwight., 2000].

O coeficiente de expansão térmico (CTE) das fibras de vidro E é tipicamente de  $5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  nas direcções longitudinal e transversal, valor que é pelo menos uma ordem de grandeza inferior aos

valores das resinas epoxídicas e poliéster. O CTE, tal como outras propriedades, depende das características termoelásticas dos constituintes, do conteúdo, forma e alinhamento das fibras [Sims e Broughton, 2000]. O conteúdo de fibras tem uma influência significativa nas diferenças entre o CTE longitudinal e transversal do compósito final (CTE anisotrópico).

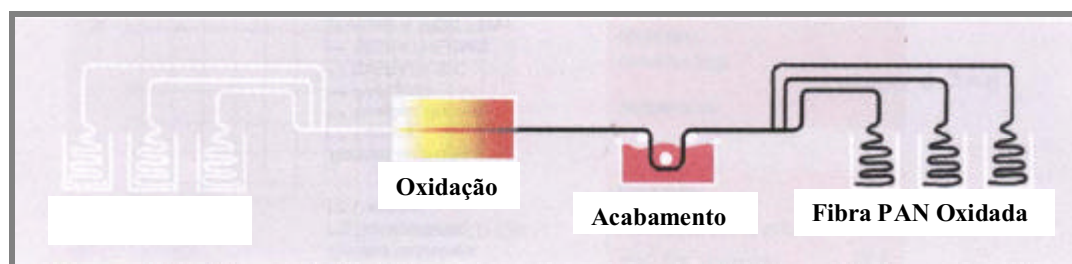
O coeficiente de condutividade térmica das fibras de vidro é cerca de 1 W/m.k. Os valores típicos de condutividade térmica de polímeros reforçados com fibras de vidro situam-se na gama de 0.3 a 1 W/m.k, o que é um valor baixo e que resulta da baixa condutividade das resinas (em geral, 0.1 a 0.2 W/m.k). O calor específico ( $C_p$ ) do vidro é de 840 J/kg $^{\circ}$ K. Esta propriedade aumenta linearmente com a temperatura.

#### 2.2.7.2 Fibras de carbono

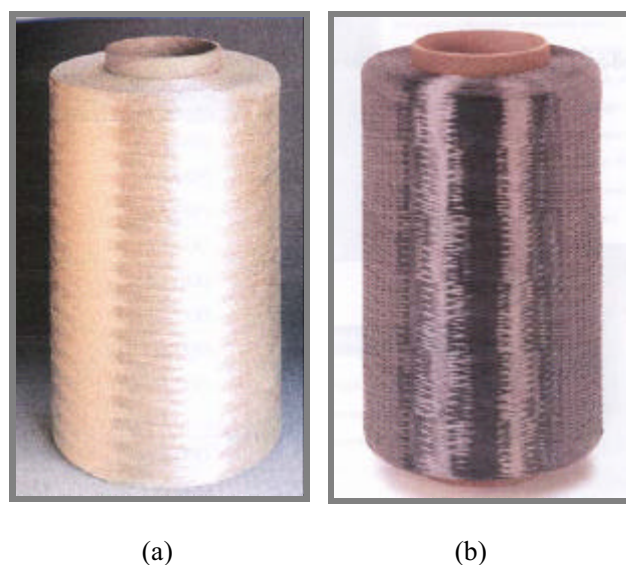
As fibras de carbono têm uma densidade 2/3 inferior à de vidro e podem apresentar um módulo de elasticidade seis vezes superior para a mesma resistência. Podem suportar temperaturas de serviço até 500 $^{\circ}$ C. Os principais tamanhos de feixes (“tows”) são compostos por 3000 a 12000 filamentos por feixe. Os tamanhos finos são utilizados para aplicações especializadas. Os tamanhos mais pesados aceleram o processamento e permitem realizar economias tanto na produção de fibras como na manufactura do compósito.

As fibras de carbono são produzidas e expostas a temperaturas elevadas, as quais provocam alterações químicas no precursor (material original que depois de processado origina as referidas fibras), gerando índices elevados de resistência-peso e rigidez-peso através de processos de oxidação, carbonização e grafitação, como se pode ver na figura 2.35 [Diefendorf, 1987]. As fibras de carbono com interesse comercial derivam de 3 grandes classes de precursores: “raion”, poliacrilonitrilo (PAN) e breu de petróleo. Os sucessivos estágios de tratamento superficial e ajustamentos de tamanho melhoram a adesão e o manuseamento. A figura 2.36 mostra a fibra precursora e a fibra de carbono após a oxidação a alta temperatura. A fibra de carbono resultante é mais resistente que o aço, mais leve que o alumínio e mais rígida que o titânio.





**Figura 2.35** Processamento em contínuo de fibras de poliacrilonitrilo (PAN) [www.sgllcarbon.com].



(a)

(b)

**Figura 2.36** (a) Precursor de poliacrilonitrilo (PAN); (b) – Fibra de carbono resultante [www.hexcelcomposites.com].

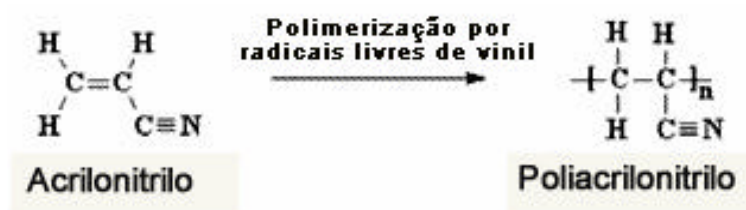
A diferença entre as fibras de carbono e as fibras de grafite reside na temperatura de processamento e no conteúdo de carbono do produto final. As fibras de carbono são processadas na gama de 1400 °C a 1650 °C e contêm 92% de carbono. As fibras de grafite são processadas a cerca de 2200 °C e o conteúdo de carbono ultrapassa os 99%.

Os precursores de breu têm como base o asfalto do petróleo, alcatrão da hulha e policloreto de vinilo e contêm elevado teor de carbono e apresentam baixos custos. No entanto, apresentam diferenças significativas de uniformidade entre lotes, o que dificulta o processamento.

Os precursores de “raion” derivam de materiais celulósicos. Apresentam a desvantagem de sofrerem uma elevada perda de peso (75%) na conversão para fibra de carbono, o que os torna pouco económicos.

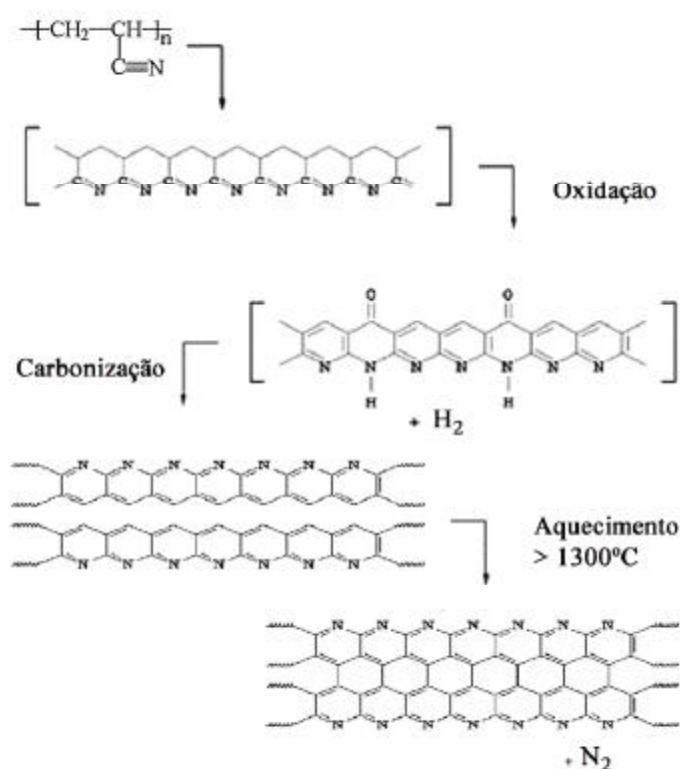
Os precursores de PAN são os mais utilizados actualmente. A sua taxa de conversão situa-se entre 50 e 55%. Estas fibras, devido à ausência de defeitos superficiais, em geral, apresentam maiores resistências que as fibras derivadas de outros precursores.

PAN é um polímero vinílico e um derivado da família dos acrilatos muito usado na produção de fibras acrílicas e outros materiais. Resulta da polimerização através dos radicais livres de vinil do monómero acrilonitrilo (figura 2.37).



**Figura 2.37** Polimerização através dos radicais livres de vinil [ www.zoltek.com].

As fibras de carbono são normalmente fabricadas em 4 estágios: oxidação, carbonização (grafitização), tratamento superficial e revestimento (“sizing”). O aquecimento a cerca de 300°C em ar expulsa o hidrogénio e acrescenta oxigénio, resultando uma estrutura em anel mais estável (a cor muda de branco para castanho ou preto). O processo de aquecimento prossegue na ausência de ar. Acima de 1300°C as cadeias adjacentes de polímero juntam-se formando uma espécie de faixa de anéis poliméricos (figura 2.38). Estas faixas vão alargando-se formando a estrutura plana basal da grafite quase pura. Estes planos basais combinam-se para formar estruturas microcristalinas cujo tamanho e orientação influenciam as propriedades finais das fibras obtidas [www.zoltek.com, 2002]. A temperatura determina o grau de qualidade (“grade”) da fibra produzida (tabela 2.16).



**Figura 2.38** Fabrico das fibras de carbono através do aquecimento, oxidação e carbonização do precursor PAN [www.zoltek.com, 2002].

**Tabela 2.16** Graus de qualidade e módulo de elasticidade das fibras de carbono baseadas em precursor PAN, em função da temperatura [ www.geocities.com].

Temperatura de carbonização (°C)	Até 100	1000 - 1500	1500 - 2000	2000 + (grafitização)
Grau de qualidade	Módulo Baixo (LM)	Módulo Standard (SM)	Módulo Intermédio (IM)	Módulo Alto (HM)
Módulo de elasticidade (GPa)	Até 200	200 - 250	250 - 325	> 325

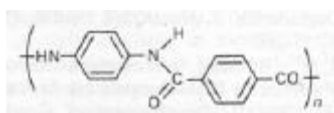
O CTE das fibras de carbono é muito anisotrópico (CTE longitudinal e transversal,  $-1 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  e  $9-25 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , respectivamente).

Relativamente ao coeficiente de condutividade térmica, as fibras de carbono apresentam uma anisotropia máxima derivada do facto da condutividade térmica ser de 600 W/m.k para a direcção longitudinal e apenas 2.4 W/m.k para a direcção transversal. O calor específico (Cp) do carbono é 710 J/kg.°K.

### 2.2.7.3 Fibras de aramida

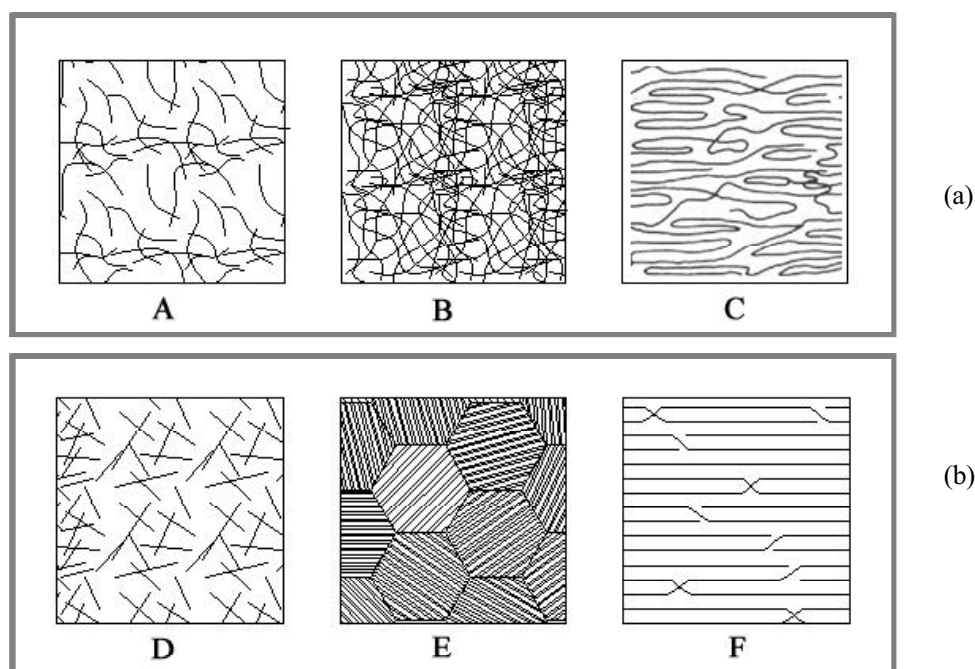
As fibras de aramida ou poliamida aromática surgiram nos inícios dos anos 70, com a designação comercial de Kevlar (Dupont) [Pigliacampi, 1987]. São fabricadas por extrusão de uma solução do polímero através de uma fiação. Actualmente, outras fibras orgânicas têm vindo a ser introduzidas no mercado como, por exemplo, Twaron (Enka Corporation) [Blumberg, 1983], HM-50 (Teijin) e fibras de polietileno, de alta resistência e módulo de elasticidade (Spectra, Allied Corporation) [Winckhofer, 1985].

As fibras de aramida, cuja composição química é poli-para-fenilenetereftalamida (PPD-T), pertencem a uma classe de materiais conhecidos por polímeros cristalinos líquidos [Flory, 1984]. O regular arranjo dos anéis aromáticos ligados por grupos amida em configuração “para” e as ligações hidrogénio entre cadeias moleculares explicam a boa estabilidade térmica e os elevados valores da resistência mecânica e módulo de elasticidade (figura 2.39).



**Figura 2.39** Estrutura das poliamidas aromáticas poli-para-fenilenetereftalamida (PPD-T) [Pigliacampi, 1987].

Devido à sua elevada rigidez e linearidade em solução concentrada, as macromoléculas podem formar domínios ordenados com alinhamentos paralelos. Após a extrusão, estes domínios são orientados e alinhados na direcção do fluxo, formando uma estrutura fibrilar, originando, na direcção axial das fibras, elevados valores de resistência mecânica e módulo de elasticidade (figura 2.40).



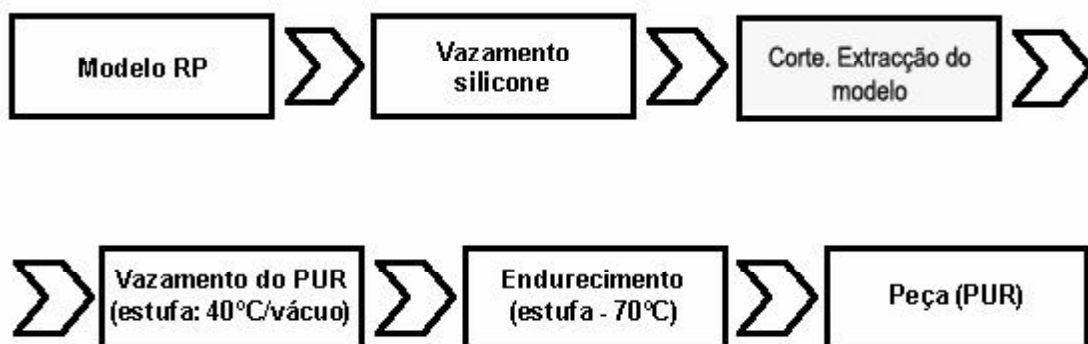
**Figura 2.40** (a) Macromoléculas flexíveis convencionais: (A) em solução diluída, (B) em solução concentrada, (C) cadeias orientadas com regiões amorfas e cristalinas; (b) Macromoléculas rígidas das fibras aramida: (D) em solução diluída, (E) em solução concentrada – líquido cristalino, (F) – cadeias paralelas ao eixo de fibras cristalinas.

## 2.3 TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO DE MOLDES EM RESINAS

Embora os poliésters insaturados sejam materiais económicos e as poliimidas apresentem melhor desempenho a alta temperatura, as resinas epoxídicas apresentam um leque de propriedades físicas, químicas e facilidade de processamento que explicam o seu sucesso como material matricial de compósitos [May, 1998]. Juntamente com os silicones e os poliuretanos, estas resinas podem ser vazadas no estado líquido num molde, à pressão normal, para originar um sólido através de um processo de reacção directa dos componentes [Gentle, 1997]. Daí ter sido este o material escolhido para matriz dos compósitos para o fabrico dos moldes rápidos estudados.

### 2.3.1 Moldes em resina de silicone

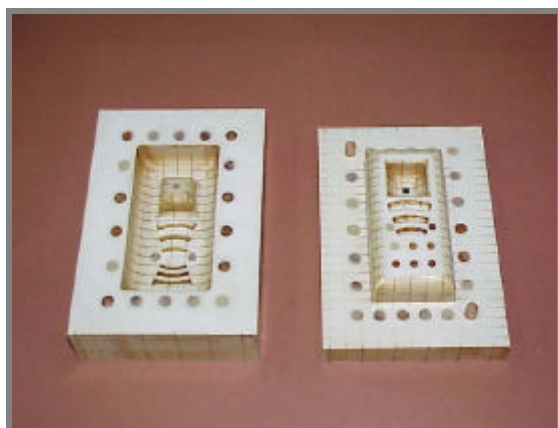
O silicone devido às suas características de grande flexibilidade, transparência e resistência a altas temperaturas, é muito utilizado no âmbito das tecnologias de RP e RT indirectas. As ferramentas de borracha RTV constituem um processo popular, rápido e económico que permite produzir moldes de borracha de silicone vulcanizada a baixa temperatura. Estas moldações também conhecidas por VCM (Vacuum Cast Molding), permitem produzir pequenas séries de 5 a 20 peças. O processo consiste em vaziar o silicone sobre um modelo de RP, para obter um molde que seguidamente é curado. Neste molde são obtidas peças por vazamento (em poliuretano - PUR, em geral), como se pode ver na figura 2.41.



**Figura 2.41** Esquema do Processo RTV, indicando as etapas que vão desde o modelo até à obtenção da peça em PUR.

Os protótipos produzidos são, em geral, de poliuretano termoendurecível, existindo uma ampla gama de variedades em termos de rigidez, tolerância à temperatura (até 140°C), cor e textura. É possível, deste modo, simular as propriedades de um grande número de termoplásticos.

O acabamento superficial dos protótipos é elevado e obtém-se uma boa reprodução de detalhes e texturas. A flexibilidade da borracha facilita a desmoldação de formas complexas, com reentrâncias e sem ângulos de saída. As figuras 2.42 e 2.43 mostram resumidamente várias etapas do processo de obtenção de moldes de silicone.



(a)



(b)

**Figura 2.42** (a) Modelos LOM da peça a fabricar. As cavilhas destinam-se a reforçar a integridade do molde durante o manuseamento. Após a descubagem, procede-se imediatamente à impermeabilização da estrutura de papel com resinas e aplicação de vácuo; (b) Equipamento de vácuo onde se realiza a mistura dos dois componentes, sob vácuo, que constituem o silicone.

### 2.3.2 Moldes em resinas epoxídicas e de poliuretano

Os moldes em resinas termoendurecíveis, designadamente poliuretanos e de epóxido misturados com partículas metálicas podem ser maquinados, apresentando uma boa rigidez e uma maior durabilidade e rigor dimensional do que os moldes em silicone. Existem resinas epoxídicas resistentes a altas temperaturas que permitem fabricar moldes para injeção de termoplásticos.



**Figura 2.43** Molde em silicone obtido a partir do modelo mostrado na figura anterior.

Descreve-se, em seguida, um processo típico de fabrico de ferramentas em resinas epoxídicas:

- 1 - Execução de um modelo de RP que é inserido numa caixa de moldação;
- 2 - Mistura do endurecedor e da resina e desgasificação em vácuo;
- 3 - Vazamento da resina, seguido de desgasificação em vácuo;
- 4 - Inversão da 1ª metade e remoção da placa molde;
- 5 – Repetição dos passos 2 e 3 para obtenção da 2ª metade da moldação;
- 6 – Remoção do modelo e cura do molde numa estufa.

Trata-se de um método económico e semelhante à tecnologia dos moldes de silicone para produzir ferramentas do tipo “firm tooling” para peças de baixa e média complexidade.

As figuras 2.44 e 2.45 apresentam algumas etapas do processamento desta tecnologia.





(a)



(b)

**Figura 2.44** (a) O(s) componente(s) epoxídico(s) são misturados com o agente de cura (amina). Posteriormente, juntam-se, as cargas ou reforços, sendo a mistura desgaseificada; (b) Vazamento da resina sobre o modelo (silicone, neste caso), sendo, de preferência, realizado em vácuo.



(a)



(b)

**Figura 2.45** (a) Após a cura, procede-se à operação de desmoldação; (b) As duas metades do molde sofrem operações de acabamento e finalmente são introduzidas numa estufa programável para serem submetidas ao tratamento de pós-cura (resinas de alta temperatura). Para evitar empenos durante o processo de cura, as duas metades do molde devem ser encaixadas entre si e apertadas com grampos.

### 2.3.3 Requisitos exigidos a um molde de injeção de base polimérica

As características gerais que se exigem a um material para poder ser usado para fabricar moldes rápidos em resina são:

- 1 - Resistência mecânica à temperatura de trabalho para evitar fracturas das zonas mais solicitadas;

2 - Rigidez elevada e expansão térmica reduzida para assegurar o mínimo de deformação em serviço das zonas moldantes e um fecho perfeito dos moldes;

3 - Resistência à erosão provocada pelo fluxo dos materiais plásticos injectados;

4 - Elevada condutividade térmica para assegurar as melhores condições de consolidação das peças desde o fim da injeção até à sua extracção;

5 - Elevada capacidade de reprodução de detalhes;

6 - Facilidade de processamento.

As vantagens das tecnologias que usam resinas epoxídicas carregadas são as seguintes:

- Temperaturas de processamento baixas, que vão desde a temperatura ambiente até 200°C (em resinas de alta temperatura);
- Boa reprodução de detalhes e paredes finas devido à pressurização durante o enchimento do molde;
- Boa precisão devido à rigidez e dureza da resina carregada;
- Bom acabamento superficial;
- Custo que se estima entre um terço e um quinto do custo de um molde correspondente em aço maquinado [Baraldi e Emmerchts, 1994];
- Tempo de produção de um molde em dias (um molde maquinado leva, em geral, meses a ser produzido);
- Produtividade média. A carga de alumínio aumenta a duração do molde devido aos seguintes factores - aumento da condutividade térmica reduzindo o choque térmico e aumentando a resistência ao desgaste. Para plásticos comuns apresentando reduzidas viscosidades abaixo dos 200°C (polietileno, poliestireno, polipropileno) pode estimar-se uma duração de 100 a 200 ciclos. Para injeção de plásticos técnicos com elevadas viscosidades e temperaturas mais elevadas (poliamida 6.6,

poli(óxido de fenileno) e policarbonato) a duração é menor, mas excedendo, em geral, 15 peças [Baraldi e Emmerchts, 1994];

- Qualquer material plástico adequado para moldação por injeção pode ser processado.

As limitações principais no uso de resinas epoxídicas podem resumir-se nas seguintes:

- Dispendioso para lotes de peças pequenas (ex. lotes de 10 peças), devido ao preço relativamente elevado da ferramenta;
- Só peças em plástico;
- Dificuldade de desmoldação devido à rigidez do material da ferramenta (as reentrâncias podem exigir a maquinagem de “machos”). Aconselhada só para formas facilmente desmoldáveis. Os ângulos de saída devem ser amplos (2°) e nos reforços deve evitar-se valores de razão altura-espessura superiores a 10. Esforços exagerados durante o enchimento ou na fase de desmoldação, podem causar a fractura do molde [Baraldi e Emmerchts, 1994];
- Superfícies de apartação complexas devem ser calculadas e incorporadas no modelo de RP, recorrendo a um software adequado de CAD;
- O processamento é condicionado por limitações de pressão, temperatura e tempo. A pressão de injeção máxima situa-se próximo de 500 bar, podendo atingir, em certos casos 1000 bar. Estas limitações impedem que se façam correcções dimensionais através de alteração dos parâmetros de processamento [Baraldi e Emmerchts, 1994];
- As propriedades mecânicas das peças injectadas num molde de resina são inferiores às obtidas num molde metálico devido ao processamento a baixa pressão. Em polímeros cristalinos, a contracção nos moldes de resina é mais elevada do que nos moldes de aço [Baraldi e Emmerchts, 1994]. A qualidade obtida ajusta-se à classe 140 das normas DIN 16901;
- Os componentes dos sistemas de resinas de vazamento são produtos tóxicos e prejudiciais à saúde humana, pelo que a sua manipulação exige cuidados especiais;

- Apesar da melhoria na condutividade térmica derivado da presença da carga metálica, os ciclos de injeção ainda são relativamente lentos (1 a 3 minutos);
- As resinas são produtos relativamente caros que exigem condições de armazenamento especiais e apresentam tempos limitados de utilização;
- As resinas exigem, em geral, equipamentos de desgasificação;
- Em moldes de grandes dimensões, devem realizar-se misturas em quantidades limitadas para reduzir efeitos exotérmicos prejudiciais.

#### **2.3.4 Factores que afectam o funcionamento e a vida útil de um molde de injeção**

A vida de um molde está limitada pela erosão provocada pelo fluxo do polímero fundido durante o enchimento do molde e pela fadiga térmica e mecânica. Para além da qualidade do material de construção, os factores que interferem na vida de um molde, são os seguintes:

- Características do polímero que vai ser injectado. Factores a considerar são a temperatura de fusão, a existência de reforços abrasivos como certas fibras, a viscosidade, etc;
- Configuração do molde. Um molde com uma configuração complexa com variações significativas nas dimensões das secções pode originar variações térmicas importantes que reduzem a vida do molde;
- Temperatura e pressão de processamento. Quanto mais elevada for a temperatura, mais longos são os ciclos, maiores as contracções e menor a vida do molde. Em determinadas condições mais severas de operação, pode ser vantajoso incorporar nos moldes canais de arrefecimento do tipo conformável, a fim de reduzir a duração dos ciclos de injeção, homogeneizar a temperatura e aumentar a vida do molde. A utilização simultânea de pressões e temperaturas relativamente elevadas impõe condições severas de serviço aos moldes, contribuindo para limitar o respectivo tempo de vida.

A falha de um molde de injeção determina o respectivo tempo de vida e pode ser causada por fissuração ou perda de integridade superficial, fractura ou desgaste para além dos limites impostos pelas tolerâncias. O processo de injeção de substâncias poliméricas provoca desgaste no molde do tipo erosivo a temperaturas na gama de 150 a 200°C, em geral, com especial incidência quando são processados polímeros reforçados com fibras. Os factores que afectam os tempos não produtivos na injeção de plásticos e a vida útil do molde têm origem em problemas de desgaste e perturbações e são os seguintes:

- . ● Desgaste (erosão, abrasão e corrosão);
- . ● Rotura ou deformação plástica;
- . ● Perturbações (desmoldação, enchimento do molde e depósitos).

O desgaste no interior da cavidade do molde resulta fundamentalmente da acção erosiva do líquido que é injectado a alta temperatura e pressão. Quando este está carregado com fibras, este desgaste afecta significativamente a vida do molde. São também exigidas boas propriedades anti-fricção nos componentes em contacto e com movimento relativo, a fim de se reduzir o desgaste abrasivo. A acção química do material fundido e dos agentes ambientais sobre o material do molde pode contribuir também para a redução da vida do molde.

As propriedades adesivas dos polímeros de injeção e sobretudo a contracção dificultam a separação da peça solidificada do molde (desmoldação), a qual, por vezes, fica agarrada ao macho (bucha), sendo necessário usar extractores.

Durante o enchimento, quando o plástico fundido toca a superfície fria do molde, forma-se uma camada sólida conhecida por “parede sólida limite” que apresenta uma microestrutura diferente. Quanto mais espessa for essa camada, mais difícil se torna o fluxo numa determinada secção e maior é a probabilidade de surgirem tensões residuais mais elevadas e, consequentemente, empenos na peça após a ejeção. Os depósitos, que se vão acumulando à medida que o número de enchimentos aumenta, obrigam também a paragens cíclicas na produção para limpeza.

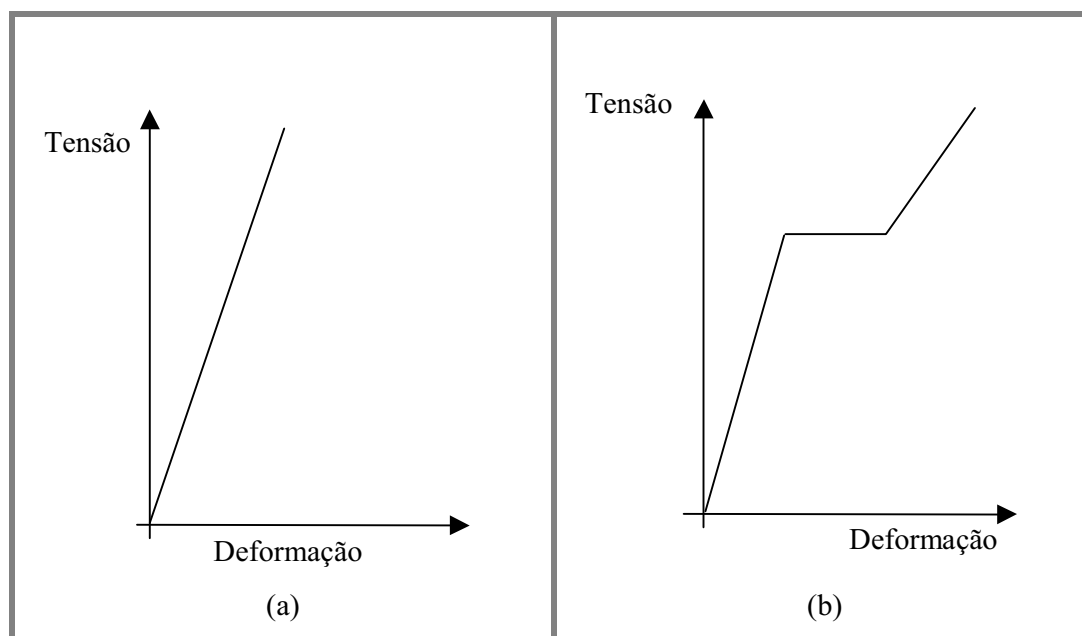
## 2.4 COMPORTAMENTO MECÂNICO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA

### 2.4.1 Comportamento viscoelástico da matriz polimérica

As propriedades mecânicas dos materiais poliméricos diferem substancialmente da dos materiais metálicos. A sua estrutura molecular composta por longas cadeias moleculares que se entrelaçam ou formam estruturas reticuladas, não permite um estado altamente condensado. Quando se aplica um esforço ou deformação, os segmentos moleculares movem-se entre si a velocidades determinadas pelas suas frequências de vibração características. Os materiais poliméricos apresentam um comportamento intermédio entre um sólido (elástico) e um líquido (viscoso), que é designado por viscoelástico. Este comportamento deriva da flexibilidade do empacotamento molecular e das respectivas frequências de vibração características. A natureza viscoelástica dos polímeros domina as suas propriedades mecânicas, dependendo estas fortemente da temperatura, tempo e velocidade de deformação. Os ensaios de tracção ou flexão, para citar os mais usados (pois permitem avaliar a resistência e a rigidez simultaneamente), revelam que os plásticos, em geral, apresentam curvas tensão-deformação não lineares, devido aos seguintes factores:

- O eixo da extensão é também um eixo do tempo. Os processos de relaxação moleculares frequentes reduzem a tensão necessária para manter uma dada deformação;
- À medida que a extensão aumenta, a rigidez molecular diminui, isto é, o módulo de elasticidade decresce e esta variação pode atingir 30%.

Na curva tensão-deformação de termoendurecíveis convencionais, em que se incluem as resinas epoxídicas, observam-se baixas deformações e uma curva muito inclinada até à ruptura (figura 2.46a). No caso dos termoplásticos surge uma zona de cedência no qual o eixo médio de orientação molecular começa a alinhar-se com a direcção do esforço aplicado. Verifica-se a partir daí uma quebra na curva tensão-deformação, caracterizada por um menor declive, observando-se mais deformação para um mesmo aumento de tensão. Frequentemente, há um novo aumento de tensão, antes da ruptura do material (figura 2.46b). A extensão deste alinhamento das macromoléculas, que é variável conforme o termoplástico usado, tem um efeito significativo na melhoria da resistência ao impacto em sistemas compósitos de matriz polimérica, a que corresponde uma maior área sob a curva de tensão-deformação.



**Figura 2.46** Curvas de tensão-deformação típicas: (a) Termoendurecível; (b) Termoplástico.

As resinas epoxídicas apresentam uma resistência à tracção e um módulo de elasticidade na gama de 40-130 MPa e 2.0-4.1 GPa, respectivamente [Mallick, 1993]. As resinas de alta temperatura exibem uma boa retenção das características mecânicas a temperaturas elevadas, mas, por outro lado, devido à presença de grupos polares, apresentam um baixo desempenho em relação à extensão de ruptura e sensibilidade à humidade. O módulo de elasticidade é influenciado pela arquitectura molecular, mas mais predominantemente pela distância intermolecular que por sua vez está relacionada com a densidade. A resistência mecânica e a extensão à rotura são afectadas pela arquitectura molecular, empacotamento intermolecular, peso molecular e regularidade e perfeição da estrutura.

A resistência mecânica dos materiais poliméricos determinada em ensaios de flexão, tracção, corte ou compressão é superior à obtida quando os provetes ou peças estão sujeitas a cargas contínuas ou intermitentes durante períodos de tempo relativamente longos. Esta redução do desempenho mecânico é mais crítica nos polímeros do que nos metais e resulta da combinação da viscoelasticidade com o crescimento de fendas. Para se caracterizar as propriedades mecânicas a longo prazo recorre-se aos ensaios de ruptura à fluência e fadiga.

### 2.4.2 Compósitos reforçados com partículas

As propriedades de um compósito dependem das propriedades das fases, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa [Callister, 2000]. A geometria de uma fase abrange a forma, o tamanho, a distribuição e a orientação das partículas que a constituem.

Os modelos teóricos utilizados para previsão de propriedades específicas do material, permitem compreender o seu comportamento e o efeito das variáveis de processamento que afectam estas propriedades.

Quando a fase dispersa, constituída por partículas, é mais rígida e tenaz que a matriz, a matriz transfere para as partículas parte da carga. As características mecânicas do compósito dependem basicamente da força de ligação na interface matriz-partícula. Quando há uma força de adesão forte, deve cumprir-se a regra das misturas que prevê, matematicamente, que o valor do módulo de elasticidade do compósito,  $E_c$ , depende da fracção volumétrica das partículas,  $V_p$ , e deve situar-se entre as curvas de duas equações [Callister, 2000]:

limite superior:

$$E_c = V_m E_m + V_p E_p \quad (2.11)$$

limite inferior:

$$E_c = \frac{E_m E_p}{E_m E_p + V_p E_m} \quad (2.12)$$

em que:

$E_p$  e  $E_m$  - módulo de elasticidade da partícula e da matriz, respectivamente;

$V_m$  - fracção volumétrica da matriz.

Quando as partículas assumem configurações próximas de fibras e plaquetas há, em geral, melhoria da resistência do polímero, desde que haja boa molhagem e ligação com o material da matriz. Por outro lado, estas tendem a orientar-se paralelamente à direcção do fluxo como acontece, por exemplo, no



processo de injeção. Como já foi referido, a distribuição de partículas por uma ampla gama de tamanhos permite obter densidades de empacotamento elevadas, devido ao facto das partículas pequenas preencherem os interstícios entre as maiores.

Outro modelo muito utilizado para previsão do módulo de elasticidade é a equação de Halpin-Tsai-Nielsen [Nielsen e Landel, 1994]:

$$E_c = \frac{(1 + ABV_p)}{1 - B\phi V_p} E_m \quad (2.13)$$

em que:

$$A = K_e - 1 \quad ; \quad B = \frac{(E_p / E_m) - 1}{(E_p / E_m) + A} \quad (2.14)$$

$$\phi = 1 + \frac{(1 - V_{pm})V_p}{V_{pm}^2} \quad (2.15)$$

sendo:

A – coeficiente de Einstein (tabela, [Mallick, 2000]);

$V_p$  – fracção volumétrica de partículas;

$V_{pm}$  - fracção volumétrica máxima de partículas

Este modelo aponta como factores preponderantes, o volume de fibras e a relação  $E_p/E_m$ , não prevendo dependência da dimensão e distribuição de tamanhos das partículas.

A resistência à tracção do compósito,  $\sigma_c$ , é difícil de prever, pois as partículas frequentemente não partilham muita da carga com a matriz, actuando mais como fontes de concentração de tensões. No caso de não adesão, a resistência diminui com o aumento da fracção volumétrica. Neste caso, a equação proposta por Nicolais e Nicodemos [Nicolais e Nicodemos, 1973] ajusta-se bem aos dados experimentais de uma resina epoxídica carregada com microesferas de vidro:

$$\sigma_c = \sigma_m (1 - 1.2V_p^{\frac{2}{3}}) \quad (2.16)$$

em que:

$\sigma_m$  - resistência à tracção da matriz.

Se há boa adesão, poderá haver alguma partilha de carga. A extensão dessa partilha dependerá da forma e do tamanho das partículas. Noutros casos, o polímero poderá não ser muito afectado pela presença do aditivo de carga.

Na maior parte das vezes, as partículas causam um decréscimo na extensão de rotura do compósito,  $\epsilon_c$ . Se há boa molhagem na interface fibra-matriz, a falha dá-se com a fractura da matriz, saltando de partícula para partícula, produzindo uma superfície de fractura rugosa, podendo ser usado o modelo proposto por Nielsen [Nielsen e Landel, 1994]:

$$\epsilon_c = \epsilon_m (1 - V_p^{\frac{2}{3}}) \quad (2.17)$$

em que:

$\epsilon_m$  - extensão à ruptura da matriz.

### 2.4.3. Compósitos reforçados com fibras

#### 2.4.3.1 Fibras contínuas

Uma característica típica do comportamento mecânico dos compósitos reforçados com fibras contínuas, é o de apresentarem propriedades com um grau de anisotropia que vai desde um máximo, nos materiais reforçados unidireccionalmente (que chega a atingir um factor de 30 em propriedades medidas entre direcções axiais e transversais das fibras), até um mínimo, em materiais reforçados com fibras curtas aleatoriamente dispersas. Por outro lado, fibras como as de aramida e carbono apresentam elas próprias anisotropias elevadas.

As propriedades elásticas de um material composto podem ser determinadas com um certo rigor científico, pois dependem fundamentalmente da sua natureza e microestrutura específica. A previsão da resistência mecânica já depara com dificuldades que se podem resumir a três razões principais:

- O início da fractura está dependente da presença e distribuição aleatória de fendas em zonas de tensões elevadas (áreas com alto teor de poros, fibras contínuas e áreas ricas em resina);
- A resistência depende ainda do crescimento progressivo e acumulação aleatória das referidas fendas. Este crescimento é muito imprevisível devido à inerente heterogeneidade dos compósitos, o que tem inviabilizado os processos de análise;
- Ao contrário do mecanismo simples de propagação de uma fenda, típico da falha dos metais, os materiais compósitos exibem mecanismos de fractura bem mais complexos como, por exemplo, fractura da matriz, fractura das fibras ou delaminação. Este facto reside na anisotropia inerente à sua estrutura laminada e depende não só da orientação das fibras como ainda do tipo e direcção da carga que é aplicada no composto.

A previsão, sob um ponto de vista prático, assenta na análise de tensões lineares elásticas e em noções rudimentares de fractura. Entre estas últimas podem citar-se a fractura da matriz, a fractura das primeiras fibras, conceitos de falha progressiva e concentração de tensões (mecânica da fractura e conceitos de tensões médias).

A resistência de uma camada (em laminados reforçados com fibras contínuas) é muito dependente da geometria da carga. Quando esta é aplicada na direcção das fibras, o modo de fractura envolve a rotura ou encurvamento das fibras. Na direcção normal às fibras ou em corte, a resistência da camada reduz-se significativamente, pois o modo de fractura envolve, em geral, unicamente a matriz.

#### **2.4.3.2 Fibras curtas**

Cerca de 60% do mercado de compósitos diz respeito ao grupo de fibras curtas. Este grupo é constituído por fibras curtas cujo comprimento se situa entre 0.5 e 50 mm e fibras moídas com comprimentos inferiores a 0.5 mm. Estas fibras têm diferentes funções:

- Reforço;
- Reduzir o custo, no caso do preço das fibras se situar abaixo do preço da matriz;
- Aumentar a rigidez e a estabilidade térmica, à custa de uma redução da resistência e da extensão após rotura.

O reforço com fibras curtas em relação às fibras contínuas apresenta vantagens e desvantagens que a seguir se referem:

- Processamento rápido e a baixo custo;
- Possibilidade de se moldar configurações complexas, impossíveis de fabricar com fibras contínuas;
- Resistência mecânica e módulo de elasticidade inferior ao obtido por fibras contínuas e dependente do alinhamento destas, da uniformidade de distribuição, comprimento das fibras e da adesão entre as fibras e a matriz;
- Não havendo orientações preferenciais podem ser considerados materiais isotrópicos (propriedades independentes da direcção);
- Maior dificuldade em obter distribuições uniformes e alinhamento das fibras.

As fibras de materiais como, por exemplo, a alumina, o carboneto de silício e o carbono, podem existir na forma de whiskers, que são cristais simples com diâmetros de 1 a 25  $\mu\text{m}$  e razões de forma de 100 a 15000. Os whiskers que são usados em matrizes cerâmicas e metálicas apresentam resistências mecânicas e módulos de elasticidade muito mais elevados que as correspondentes fibras na forma não cristalina. Exceptuando as fibras cerâmicas e os whiskers que surgem na forma descontínua, as fibras descontínuas apresentam as mesmas propriedades das fibras contínuas.

A eficiência do reforço depende, parcialmente, da transferência do esforço da matriz para a fibra. Resulta daqui que há um comprimento mínimo crítico,  $l_c$ , da fibra para que esta cumpra a acção de reforço com toda a sua resistência. Este comprimento crítico, que se determina igualando a resistência

à tracção da fibra com a resistência à tensão de corte na interface matriz-fibra, é dado pela expressão [Kelly, 1965]:

$$l_c = \sigma_f d_f / 2\tau_c \quad (2.18)$$

em que:

$\sigma_f$  - tensão normal na fibra;

$\tau_c$  - tensão de corte superficial;

$d_f$  – diâmetro da fibra.

Como se pode ver, este comprimento crítico depende da resistência interfacial de corte, ou seja, da força de adesão entre as fibras e a matriz, assumindo valores reduzidos em resinas com boas características de adesão como, por exemplo, as resinas epoxy, e valores mais elevados em matrizes de termoplásticos. A influência do comprimento das fibras e do comprimento crítico no comportamento mecânico do compósito altera a expressão da regra das misturas que surge com a seguinte expressão:

$$\sigma_c = \sigma_f V_f \left(1 - \frac{l_c}{2l_f}\right) + \sigma_m (1 - V_f) \quad (2.19)$$

em que:

$\sigma_c$  – resistência à rotura do compósito;

$\sigma_f$  – resistência à rotura da fibra;

$\sigma_m$  - resistência à rotura da matriz;

$l_f$  – comprimento da fibra;

$V_f$  – concentração em volume das fibras.

Esta expressão é válida para as condições ideais de alinhamento, distribuição uniforme das fibras na matriz do compósito e do comprimento das fibras exceder o comprimento crítico. Para se atingir uma adequada homogeneidade na distribuição das fibras na matriz, há necessidade de proceder a uma pré-mistura. Os esforços de corte durante o processo de mistura provocam roturas nas fibras e uma certa redução no respectivo comprimento, reduzindo a sua capacidade de reforço.

### 2.4.3.3 Modelos matemáticos para compósitos reforçados por fibras curtas orientadas aleatoriamente

O reforço com fibras curtas faz-se, em geral, sem orientação preferencial, existindo alguns modelos matemáticos que permitem prever as propriedades elásticas e de resistência dos respectivos compósitos.

Para os compósitos com fibras curtas orientadas aleatoriamente no plano, existe isotropia bi-dimensional. Neste caso, o módulo de elasticidade do compósito,  $E_c$ , e o módulo ao corte,  $G_c$ , no plano, podem ser calculados pelas seguintes equações [Halpin e Pagano, 1969a]:

$$E_c = 3 \frac{E_L}{8} + 5 \frac{E_T}{8} \quad (2.20)$$

$$G_c = \frac{E_L}{8} + \frac{E_T}{4} \quad (2.21)$$

em que:

$E_L$  e  $E_T$  - módulos de elasticidade à tracção na direcção longitudinal e transversal, respectivamente, calculados pelas equações de Halpin-Tsai [Halpin e Tsai, 1969b]:

$$E_L = \frac{1 + 2(l_f / d_f) \eta_L V_f}{1 - \eta_L V_f} E_m \quad (2.22)$$

$$E_T = \frac{1 + \eta_T V_f}{1 - \eta_T V_f} E_m \quad (2.23)$$

$$\eta_L = \frac{(E_f / E_m) - 1}{(E_f / E_m) + 2(l_f / d_f)} ; \quad \eta_T = \frac{(E_f / E_m) - 1}{(E_f / E_m) + 2} \quad (2.24)$$

Para o caso de fibras orientadas ao acaso, o módulo de elasticidade é dado por [Nielsen e Landel, 1994]:

$$E_c = \frac{E_L}{5} + \frac{4E_T}{5} \quad (2.25)$$

Para o coeficiente de Poisson,  $\nu_c$ , pode usar-se a mesma equação que é usada para materiais isotrópicos:

$$\nu_c = \frac{E_c}{2G_c} - 1 \quad (2.26)$$

A determinação da resistência de compósitos de fibras curtas aleatoriamente orientadas oferece um maior grau de dificuldade do que a dos compósitos unidireccionais, devido à possibilidade de ocorrerem simultaneamente diferentes modos de falha numa distribuição aleatória tri-dimensional. No entanto, há vários modelos propostos como, por exemplo, o de Hahn que substitui o compósito aleatoriamente orientado no plano por um laminado constituído por fibras unidireccionais em todas as direcções do plano. A resistência é dada por:

$$\sigma_c = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \sigma_\theta d\theta \quad (2.27)$$

em que:

$\sigma_\theta$  - resistência de um laminado unidireccional com as fibras orientadas a  $\theta^\circ$ .

Para a resistência de compósitos com as fibras orientadas aleatoriamente é proposta a seguinte equação [Hahn, 1975]:

$$\sigma_c = \frac{4}{\pi} (\sigma_L \sigma_T)^{\frac{1}{2}} \quad (2.28)$$

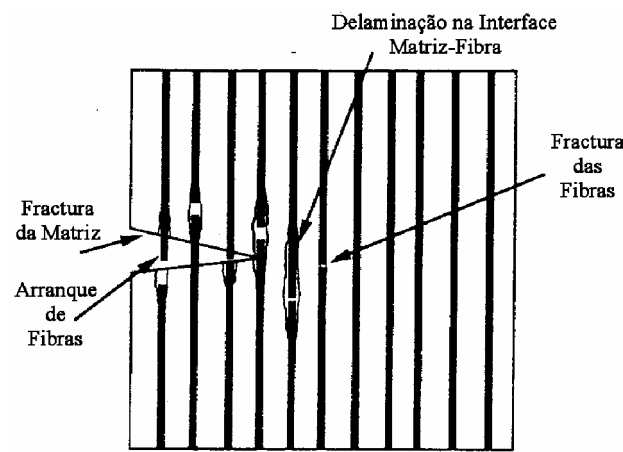
em que:

$\sigma_L$  e  $\sigma_T$  - resistências longitudinal e transversal de polímeros reforçados com fibras curtas unidireccionais.

#### 2.4.3.4 Modos de rotura de compósitos reforçados por fibras curtas

Os modos de microfalha nos polímeros reforçados por fibras curtas são os seguintes (figura 2.47):

- Fractura e plastificação da matriz;
- Fractura das fibras;
- Delaminação interfacial fibra-matriz;
- Arranque de fibras.



**Figura 2.47** Mecanismos de microfalha fibra-matriz [Mallick, 2000].

Estes mecanismos contribuem em diferentes graus para a tenacidade do compósito bem como para a absorção de energia em ensaios dinâmicos. Quando a matriz e as fibras são frágeis, as energias de delaminação e arranque de fibras são maiores que as energias de fractura da matriz e das fibras. Se a matriz é dúctil, a deformação plástica da matriz contribui para a absorção de energia. Com as fibras orientadas aleatoriamente há ainda a considerar a energia absorvida devido à deformação por flexão e corte de fibras. Para se atingir altas resistências devem usar-se fibras com comprimentos acima do comprimento crítico e existir uma boa ligação entre as fibras e a matriz [Mallick, 2000].



## 2.5 Ensaios de caracterização termomecânica e térmica de materiais poliméricos

### 2.5.1 Análises termomecânicas

Devido à viscoelasticidade, quando um polímero é deformado, a sua elasticidade origina armazenamento de energia, enquanto a viscosidade origina dissipação de energia. Os parâmetros que influem na viscosidade são a estrutura molecular, a temperatura, a pressão, o tempo e a velocidade de deformação. As análises mecânicas térmicas constituem, por isso, uma ferramenta de grande utilidade para se determinar o efeito do processamento nos polímeros, estudar o comportamento a diferentes temperaturas e controlar a qualidade dos materiais produzidos.

As duas principais classes de análises termomecânicas são:

- A análise mecânica térmica, (Mechanical Thermal Analysis – TMA) que se realiza sob carga ou deformação constante. Quando a tensão é demasiado baixa para causar deformação, a TMA monitoriza a variação dimensional do provete, sendo designada termodilatometria;
- A análise mecânica térmica dinâmica (Dynamic Mechanical Thermal Analysis - DMTA) realiza-se sob uma tensão que varia sinusoidalmente.

#### 2.5.1.1 Termodilatometria

As ordenadas das curvas de TMA representam as deformações ocorridas em função da temperatura ou tempo indicados no eixo dos xx. Deverá ser previamente realizada uma calibração de temperatura do dilatómetro, em condições idênticas às do ensaio.

Estas análises permitem determinar o coeficiente de expansão térmico (CTE) definido como:

$$\alpha = \frac{dL}{dT L_0} \quad (2.29)$$

em que:

$dL / dT$  - declive da curva;

$L_0$  - comprimento inicial do provete.

As transições de fase originam uma variação singular do comprimento, o que permite calcular a temperatura de transição vítrea e outras alterações em resinas curadas ou em processo de cura. As transições de fase e os parâmetros característicos da curva tensão-deformação são muito influenciados pela história térmica do material polimérico.

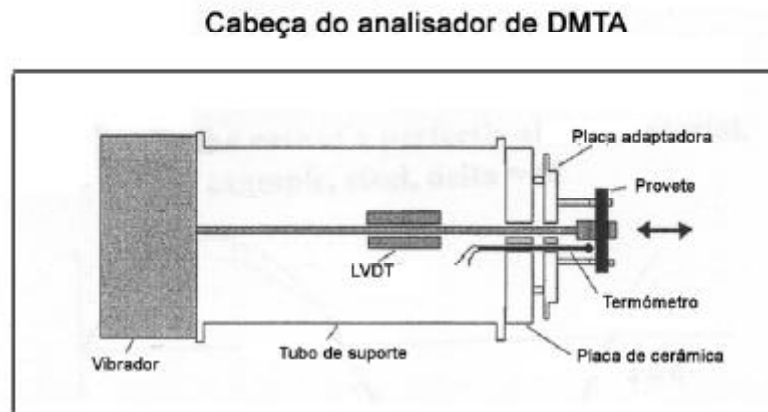
A temperatura de deflexão sob carga que é definida como a temperatura para a qual um material tem uma deformação específica para as condições estabelecidas no ensaio constitui outro parâmetro útil de caracterização das resinas.

#### **2.5.1.2 Análise Térmica Mecânica Dinâmica (Dynamic Mechanical Thermal Analysis - DMTA)**

Os materiais poliméricos apresentam moléculas de grande tamanho e com uma grande variedade de conformações que os afastam dos sistemas completamente ordenados, como são os metais. Por outro lado, no estado líquido, o comportamento distancia-se também do comportamento newtoniano, por se formar um elevado nível de entrelaçamento molecular. Isto explica a resposta a solicitações mecânicas destes materiais que é caracterizada pela combinação de comportamentos elásticos e viscosos.

O módulo medido pelos métodos tradicionais é o módulo complexo. A análise térmica mecânica dinâmica (DMTA) separa este módulo nos componentes elástico ou de armazenamento e viscoso ou perdido.

O princípio das técnicas de DMTA baseia-se no facto da resposta de um material a um sinal de tensão sinusoidal depender da sua natureza viscoelástica. Estas técnicas que consistem na excitação de um material com um esforço periódico e monitorização do deslocamento resultante (figura 2.48), permitem conhecer as propriedades viscoelásticas de um material em relação à temperatura, humidade, frequência de vibração, amplitude de deformação estática e dinâmica ou outros parâmetros dependentes do tempo. Pode inferir-se a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão de novos materiais e pesquisar as características mecânicas de uma peça do mesmo material em condições ambientais semelhantes às de utilização final.



**Figura 2.48** A deformação sinusoidal do provete é produzida pelo vibrador e o desvio da fase é medida por sensores de deslocamento LVDT [Triton Technology, -].

O aparelho de DMTA aplica uma tensão oscilante com uma frequência pré-determinada. A tensão variável  $\sigma(t)$  pode ser expressa por:

$$\sigma(t) = \sigma'_o \sin(\omega t) \quad (2.30)$$

em que:

$\sigma'_o$  - amplitude máxima do esforço;

$\omega$  - velocidade angular;

t - tempo.

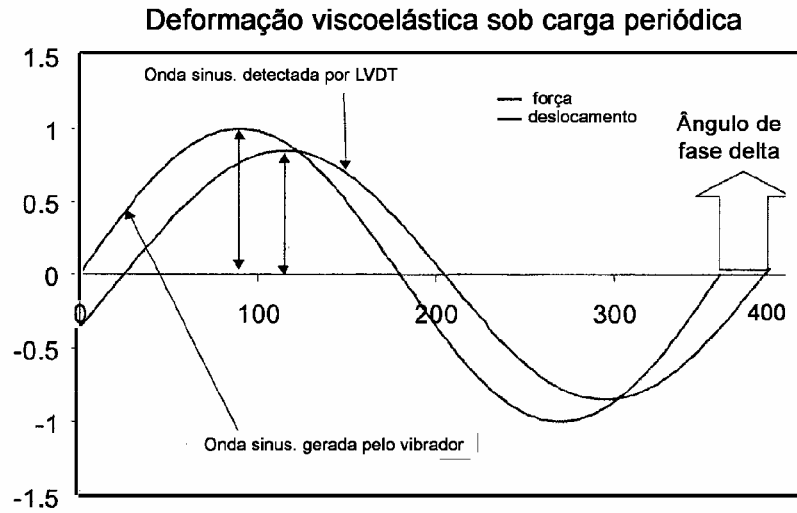
A deformação vem expressa por:

$$\gamma(t) = \gamma_o \sin(\omega t - \delta) \quad (2.31)$$

sendo:

$\gamma_o$  - amplitude máxima da deformação;

$\delta$  é o ângulo de fase (figura 2.49).



**Figura 2.49** O ângulo de fase mede o desfasamento entre a excitação e a resposta [Triton Technology].

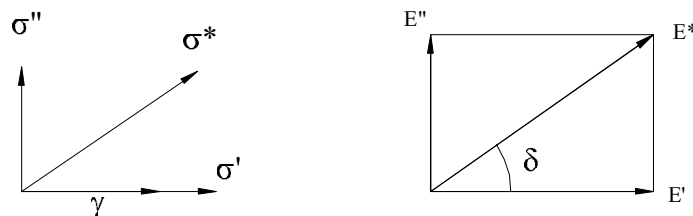
O módulo dinâmico ou complexo  $E^*$  decompõe-se no módulo de armazenamento (componente em fase tensão/extensão ou elástico)  $E'$  e no módulo de perdas (componente fora de fase ou viscoso)  $E''$ , sendo dado por [Sepe, 1998]:

$$E^*(t) = E'(t) + E''(t) \quad (2.32)$$

Estas grandezas podem relacionar-se entre si através de:

$$E^*(t) = \sigma^*(t) / \gamma \quad ; \quad E'(t) = \sigma'(t) / \gamma \quad ; \quad E''(t) = \sigma''(t) / \gamma \quad (2.33)$$

As relações vectoriais estão indicadas na figura 2.50.



**Figura 2.50** Relações entre os componentes da tensão, deformação e módulo elástico e viscoso num ensaio dinâmico [Sepe, 1998].

Num sistema puramente elástico, a tensão e a deformação estão em fase. Num fluido ideal haverá um desfasamento de  $\pi/2$ . Num material viscoelástico a tensão e a deformação não estão em fase e situam-se entre estas duas situações extremas. O desfasamento será dado pelo ângulo de fase. Um ângulo pequeno significa alta elasticidade, enquanto um ângulo elevado está relacionado com um comportamento predominantemente viscoso. O ângulo de fase é calculado pela tangente das perdas:

$$\tan \delta = E''/E' \quad (2.34)$$

Os polímeros apresentam transições térmicas de movimento no estado amorfo. Estas transições são designadas por letras gregas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , etc., segundo uma ordem decrescente de temperatura. A transição  $\alpha$ , que é sinónimo da transição vítrea, está associada ao movimento cooperativo rotacional ao longo da cadeia principal e, no caso particular das resinas epoxídicas curadas, com a liberdade rotacional dos segmentos entre reticulações. A transição  $\beta$  descreve a relaxação em cadeias laterais flexíveis. Nas resinas epoxídicas refere-se, em geral, ao movimento do segmento -CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>O- [Kline, 1960]. As outras transições, como  $\gamma$  e  $\delta$ , são menos importantes e ocorrem nestas resinas a temperaturas negativas, pelo que não são aqui consideradas.

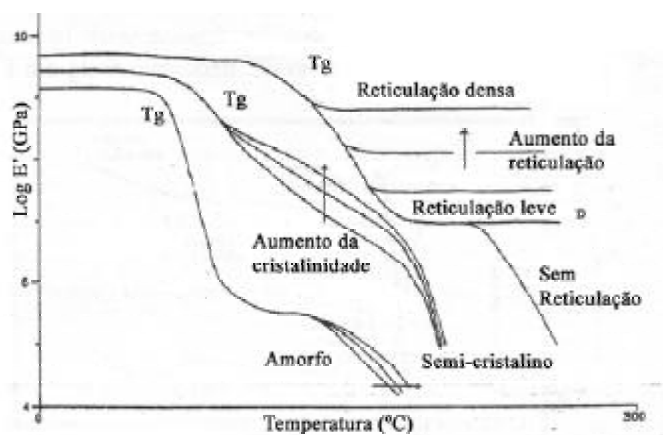
As resposta da transição  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  das resinas epoxídicas curadas influenciam directamente as respectivas propriedades termomecânicas. Os métodos de análise como o DMTA são uma valiosa ferramenta na selecção das espécies epoxídicas e respectivos agentes de cura. A temperatura de transição vítrea nos termoendurecíveis ocorre, em geral, num intervalo de 5 a 20°C devido à heterogeneidade da estrutura polimérica resultante de variações no peso molecular entre reticulações. Quando a temperatura ultrapassa esta região de transição vítrea, certas propriedades como a relaxação mecânica, fluência, fluxo, reactividade química e difusão são significativamente afectadas.

O comportamento não linear dos gráficos DMTA revela a presença de transições correspondentes a zonas específicas de temperaturas em que ocorrem rápidas mudanças que podem comprometer a utilidade do material.

O aumento do módulo viscoso indica um aumento da mobilidade molecular, um processo de relaxação que permite movimentos ao longo de grandes porções de cadeias moleculares. Qualquer mudança na estrutura do polímero surge como um pico nas curvas do módulo viscoso e  $\tan \delta$ , e origina um degrau na curva do módulo elástico. A transição vítrea que está associada a uma queda brusca das propriedades físicas dos polímeros está relacionada com o início de movimentos moleculares a curta

distância. A temperatura à qual ocorre o pico das curvas do módulo viscoso e  $\tan \delta$  é convencionalmente designada temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , embora a transição vítrea abarque um intervalo discreto de temperaturas.

Como se pode ver na figura 2.51, acima de  $T_g$  há relações chave entre o módulo elástico e a estrutura que dependem do tipo e características dos materiais poliméricos [Sepe, M. 1998]. Nos termoplásticos amorfos o módulo aumenta com o peso molecular e nos polímeros semi-cristalinos o módulo aumenta com o grau de cristalinidade. Quanto aos polímeros reticulados há uma relação directa entre o módulo e a densidade de reticulação.



**Figura 2.51** Efeitos da estrutura molecular de polímeros na curva do módulo elástico [Sepe, 1998].

Dependendo da posição das transições relativamente às condições experimentais, o comportamento de um polímero pode ser definido como vítreo, viscoelástico, tenaz ou frágil. Por sua vez, a posição das transições depende da estrutura molecular, peso molecular, estado de agregação molecular e composição.

Os testes dinâmicos dividem-se em duas classes: vibração livre e vibração forçada. Os sistemas dinâmicos de vibração livre (ex. torsão do pêndulo) estão limitados a deslocamentos e frequências baixas. Os mais utilizados actualmente são os testes dinâmicos de vibração forçada não ressonante (ASTM 4092-01). A norma ASTM D4065-01 estabelece que a temperatura de transição vítrea corresponde ao pico do módulo viscoso.

### 2.5.2 Propriedades térmicas

A energia absorvida por uma grande parte dos sólidos está relacionada com o aumento da energia vibratória dos átomos. Esta vibração consiste numa espécie de ondas elásticas de alta frequência que se propagam através da estrutura (fonões). Nos metais está presente outro mecanismo de transporte energético que é dominado pelos electrões livres que se dispersam através destas ondas elásticas.

A capacidade calorífica próximo dos 0° K aumenta com o cubo da temperatura absoluta, mas acima da temperatura de Debye, assume um valor constante independente da temperatura. A contribuição electrónica exige a presença de electrões livres e contribui para a capacidade calorífica de um sólido através da absorção de energia, o qual provoca o aumento da respectiva energia cinética. Na maior parte dos casos esta contribuição tem pouca relevância quando comparada com a contribuição vibratória da estrutura.

A expansão térmica vem frequentemente representada pelo coeficiente de expansão térmico (CTE – linear coefficient of thermal expansion) e deriva do aumento da separação interatômica média que origina uma assimetria na curva da energia potencial em função da distância interatômica [Rose et al., 1966]. Energias atômicas de ligação elevadas tornam a curva da energia potencial mais estreita e profunda, originando valores de CTE reduzidos. Os polímeros lineares e ramificados apresentam expansões térmicas elevadas devido às fracas ligações secundárias intermoleculares. Os polímeros termoestáveis em que prevalece a ligação covalente na sua estrutura reticulada exibem valores de CTE significativamente mais baixos.

A condutividade térmica baseia-se no transporte de energia térmica de uma região de uma dada temperatura para uma região de temperatura mais baixa. Pode ser representada pela expressão:

$$q = - K (dT / dx) \quad (2.35)$$

em que:

$dT/dx$  - gradiente de temperatura;

$q$  - fluxo de calor por unidade de tempo e área;

$K$  - condutividade térmica.

Os mecanismos principais de condução de calor são os fonões (ondas vibratórias estruturais) e os electrões livres [Hust, 1983]. A condutividade térmica total pode ser representada pela soma da condutividade electrónica,  $K_1$ , e a condutividade vibratória da estrutura,  $K_2$ :

$$K = K_1 + K_2 \quad (2.36)$$

A condutividade electrónica deriva da transferência da energia cinética dos electrões livres quando estes colidem com fonões ou imperfeições da rede cristalina situadas em regiões mais frias. A contribuição electrónica domina nos metais de elevada pureza e permite que estes apresentem elevadas condutividades térmicas devido às velocidades mais elevadas e menor dispersão que os electrões apresentam, quando comparados com os fonões.

Os elementos de liga em aços ligados actuam como agentes dispersores, tornando o movimento dos electrões menos eficiente e reduzindo assim a condutividade térmica e a condutividade eléctrica.

A condução por fonões constitui o principal mecanismo de transporte de energia nos polímeros, sendo a transferência de energia caracterizada pela vibração e rotação das cadeias moleculares. Os polímeros com elevada cristalinidade apresentam condutividades mais altas que os polímeros amorfos devido a uma vibração mais efectiva e coordenada das cadeias moleculares no estado cristalino.

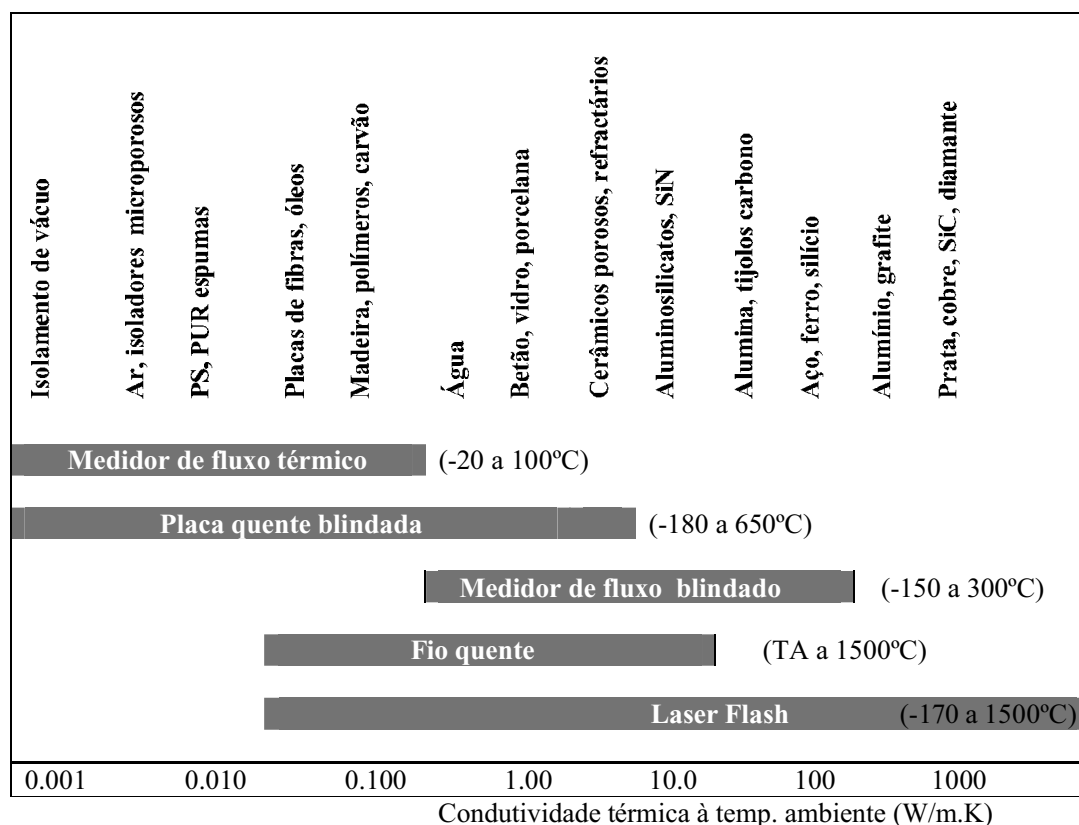
### 2.5.2.1 Condutividade térmica

A condutividade térmica de moldes produzidos em resina, que vão estar submetidos a temperaturas de vazamento relativamente elevadas dos polímeros, constitui uma das propriedades mais importantes destes materiais, na medida em que o seu valor influi na durabilidade dos moldes e na menor duração dos ciclos de vazamento. Para a determinação desta propriedade térmica podem utilizar-se métodos de estado estacionário ou estático e métodos transientes ou dinâmicos [Willshee, 1980].

Os primeiros, embora precisos, são lentos e a condutividade depende do fluxo que atravessa a amostra entre a face mais quente e a face mais fria. O gradiente de temperatura aplicado pode em certa medida simular as condições de serviço. São exemplo destes métodos, o medidor de fluxo térmico, a placa aquecida blindada e o medidor de fluxo térmico blindado (figura 2.52).



Nos processos ditos dinâmicos, a temperatura do material cuja condutividade se pretende determinar varia com o tempo. Estes processos são mais rápidos, em particular para temperaturas elevadas. O método do fio quente é um dos mais utilizados actualmente e não exige equipamentos onerosos.



**Figura 2.52** Para a determinação da condutividade térmica existe uma ampla variedade de aparelhos cobrindo quase todas as gamas de temperatura e diferentes campos de aplicação, desde um painel de isolamento de vácuo até aos compósitos de diamante, metais e cerâmicos condutores [Netzsch].

O sistema para medição de difusividades térmicas, designado por “Laser Flash” possui uma ampla gama de aplicações, como se pode ver na figura 2.52 [Parker et al., 1964]. Neste método, um impulso de energia térmica é aplicado na face frontal da amostra usando um “laser flash”, e a alteração da temperatura é medida na face posterior com um detector de infravermelhos. O sistema que utiliza amostras de pequeno tamanho está concebido para adquirir automaticamente os dados, desde temperaturas criogénicas até 2000 °C. Existem aparelhos que medem simultaneamente o coeficiente de

difusividade térmica,  $\alpha$ , e o calor específico da amostra,  $C_p$ , convertendo estes valores em condutividade térmica,  $K$ , através da expressão:

$$K(T) = \alpha(T) \cdot C_p \cdot \rho \quad (2.37)$$

em que:

$\rho$  - massa específica.

Em seguida, irá descrever-se sumariamente uma técnica dinâmica, o método do fio quente, e uma técnica estática, o método do fluxo de calor longitudinal blindado, que foram usadas nos materiais estudados.

#### 2.5.2.1.1 Método do fio quente

Este método consiste em fornecer energia eléctrica a uma resistência eléctrica linear embebida na amostra. O calor libertado por efeito de Joule flui radialmente na amostra com uma velocidade que depende do coeficiente de difusividade térmica [Davis, 1984; Costa et al., 1982].

O desenvolvimento matemático considera um fio quente ideal linear com o comprimento infinito e raio 0, colocado num meio uniforme e de dimensões infinitas. A variação da temperatura à distância  $r$  do fio será dada por:

$$dT / d \ln t = (q / 4\pi K) \cdot e^{(-r^2 / 4\alpha t)} \quad (2.38)$$

Na forma integrada conduz a

$$T(r, t) = - (q / 4\pi K) \cdot Ei(-r^2 / 4\alpha t) \quad (2.39)$$

em que:

$T$ - temperatura de referência;

$q$  - fluxo de calor (W/m);

$K$  - condutividade térmica (W/mK);

$r$  - distância radial do fio quente (m);

$t$  - tempo a partir do início da libertação do calor (s);

$\alpha$  - difusividade térmica (m<sup>2</sup>/s).

A função  $Ei(-r^2 / 4\alpha t)$  é um integral exponencial  $\int (e^{-u}/u)$ , que pode ser tirado de tabelas em função dos valores de  $T(2t)/T(t)$ . Se  $r^2 / 4\alpha t$  for 0, então a expressão assume a forma simplificada:

$$K = (q/4\pi) \cdot (\ln t_2 - \ln t_1) / (T_2 - T_1) \quad (2.40)$$

em que:

$T_1$  – temperatura da fonte de calor após o tempo  $t_1$ ;

$T_2$  - temperatura da fonte de calor após o tempo  $t_2$ .

O campo de aplicação do método do filamento quente tem vindo a expandir-se, graças a numerosos estudos de pesquisa desenvolvidos nesta área [Willshee, 1980]. Actualmente este pode ser usado em materiais com condutividades até 25 W/m.K e a limitação de utilização com materiais electricamente condutores pode ser ultrapassada usando termopares e técnicas específicas de medida.

#### ● Técnica dos fios cruzados

Na técnica dos fios cruzados coloca-se um filamento de platina ou cromoníquel como fonte de calor, embebido numa ranhura aberta na amostra, com a dimensão igual ao diâmetro do arame. Na parte central deste filamento são soldados dois fios que constituem o termopar. Outro termopar está embebido numa zona da amostra afastada do filamento. Este conjunto de fios fica embutido entre dois provetes paralelepípedicos, sendo o filamento aquecido ligado a uma fonte de corrente constante. Os dois termopares estão ligados em oposição de modo que a força electromotriz de cada um anule a do outro quando estão à mesma temperatura. É preferível usar corrente alterna, pois a corrente contínua induz erros de leitura provocados pelo arranjo assimétrico dos arames do termopar colocado sobre o fio quente.

Como este método preenche a condição  $r = 0$ , a expressão de cálculo da condutividade assume uma forma muito simplificada como se viu. A temperatura é registada em função do tempo e o declive da

recta  $T(\ln t)$  fornece o valor da condutividade, desde que seja conhecida a potência por unidade de comprimento do fio quente. Pode também usar-se um factor de calibração,  $C$ , dado por:

$$C = K_{ref} / K \quad (2.41)$$

Aplica-se o ensaio a um material de referência com as mesmas dimensões dos provetes utilizados e cuja condutividade térmica seja conhecida,  $K_{ref}$ . Calcula-se  $K$  pela fórmula 2.40 e, em seguida,  $C$  pela expressão 2.41. A fórmula de cálculo para os ensaios dos materiais a testar passa a ter a seguinte forma:

$$K = (C.q/4\pi) . (\ln t_2 - \ln t_1) / (T_2 - T_1) \quad (2.42)$$

Limitações no rigor da leitura derivam da impossibilidade de se usar meios cilindros infinitos com uma fonte de calor com massa zero. Além disto, há uma perda calorífica significativa na superfície da amostra, o que constitui uma descontinuidade. O tempo máximo permissível de leitura,  $t_{m\acute{a}x}$ , é dependente pois da geometria e da difusidade térmica. Por outro lado, o tempo mínimo,  $t_{m\acute{i}n}$ , está limitado por outros factores:

- A capacidade térmica do arame quente é diferente da do material ensaiado, verificando-se uma queda de temperatura na zona de transição. Para baixas condutividades térmicas o erro é desprezável;
- Na área do ponto de medida há uma perda de calor (decréscimo da resistência eléctrica) e perturbação do campo cilíndrico à volta do fio quente.

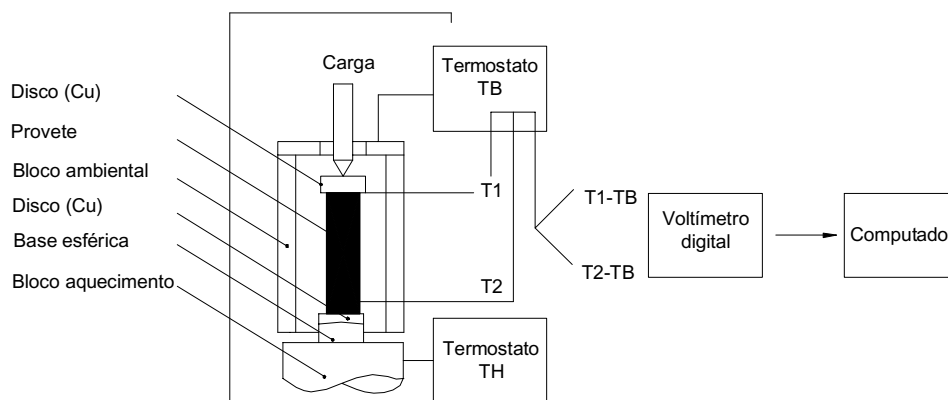
Com a técnica de fios cruzados é possível medir condutividades até cerca de 5 W/mK. [Bóer et al., 1980]. A norma aplicável a este método é a ASTM C1113-99 ou a ISO 8894-1:1987. Para condutividades mais elevadas existe o método de fios paralelos, que deve ser aplicado para condutividades entre 2 e 25 W/K.m [Allen, 1990]. Neste método o ponto de medida está separado do fio quente, não havendo por isso perturbações no início da medida e o intervalo de medida ( $t_{m\acute{a}x} - t_{m\acute{i}n}$ ) é mais amplo. A norma aplicável a este método é a ISO 8894-2:1990.

### 2.5.2.1.2 Método do fluxo de calor longitudinal blindado

O equipamento a seguir indicado foi desenvolvido pela Netzsch (Netzsch-TCT 416) e segue o princípio de medida que é apresentado na norma ASTM E1225-99. A amostra do material a ensaiar é inserida entre dois discos de cobre, sob carga, sendo o conjunto rodeado por um bloco de temperatura constante, TB (figura 2.53), e aquecida pela extremidade inferior ( $T_H > T_B$ ), através de um bloco aquecedor (TH). Simultaneamente, a amostra liberta calor para o meio ambiente envolvente.

Após um certo tempo, a temperatura  $T_2$ , da extremidade inferior e a temperatura  $T_1$  ( $T_1 > T_B$ ), da extremidade superior tornam-se estáveis. Com os valores  $T_1$  e  $T_2$ , que dependem ambos da condutividade térmica do material do provete e do coeficiente de transferência de calor entre a amostra e o ambiente envolvente, pode calcular-se a condutividade térmica do material ensaiado.

As temperaturas do bloco aquecedor e do bloco envolvente são controladas com dois líquidos termoestáticos. A temperatura é determinada por dois termopares soldados nos discos de cobre superior e inferior.



**Figura 2.53** Desenho esquemático do princípio de medida do aparelho baseado na técnica do fluxo de calor longitudinal blindado (Netzsch TCT416).

## 2.6 CIÊNCIA DA SUPERFÍCIE E ADESÃO

### 2.6.1 Interfaces

Uma fase consiste numa porção de matéria em que não existe alteração de nenhum parâmetro físico ou de composição. O contacto directo com fases vizinhas faz-se através de fronteiras das fases. Esta fronteira designa-se superfície, quando separa uma fase gás de uma fase sólida ou líquida. Interface é a designação para a fronteira entre sólidos, líquidos ou um sólido e um líquido [Drzal, 2000; Fonseca, 2001].

### 2.6.2 Tensão superficial

Os líquidos apresentam uma energia associada à sua superfície que se designa por tensão superficial. O produto da tensão superficial pela área dá o trabalho necessário para gerar essa superfície. Como na natureza todas as coisas tendem para o estado energético mínimo, se a superfície de um líquido não estiver sujeita a outras forças, assumirá uma forma esférica.

A tensão superficial é uma propriedade superficial intrínseca do líquido, sendo invariável com o valor da área. Pode ser interpretada como uma energia por unidade de área ou uma força por unidade de comprimento [Drzal, 2000; Fonseca, 2001].

### 2.6.3 Trabalho de coesão e adesão

Quando um material frágil é quebrado (num ensaio de tracção, por exemplo), formam-se duas novas superfícies. O trabalho necessário para as criar designa-se por trabalho de coesão,  $W_c$ :

$$W_c = 2 \gamma \quad (2.43)$$

em que:

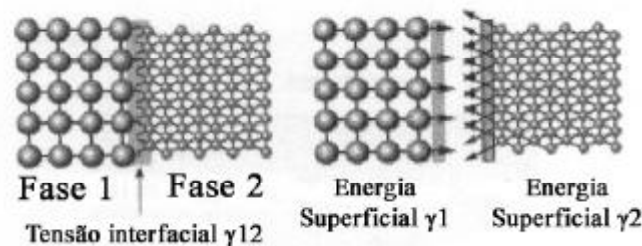
$\gamma$  - energia superficial (energia necessária para criar uma nova superfície).

A equação 2.4.3 representa um critério de fractura conhecido como critério de Griffith [Griffith, 1920], segundo o qual, o crescimento de uma fenda conduzirá à fractura quando a energia de deformação exceder a energia superficial.

Quando temos dois materiais diferentes em contacto íntimo, a energia dispendida na sua separação será a soma das respectivas energias  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ , menos a energia armazenada na interface antes da separação, que se designa por tensão interfacial  $\gamma_{12}$  (figura 2.54). Esta quantidade de energia designa-se por trabalho de adesão,  $W_a$ , e é dado pela equação de Dupre [Dupre, 1869]:

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (2.44)$$

O trabalho de adesão é um parâmetro termodinâmico que depende da temperatura e da constituição química dos materiais.



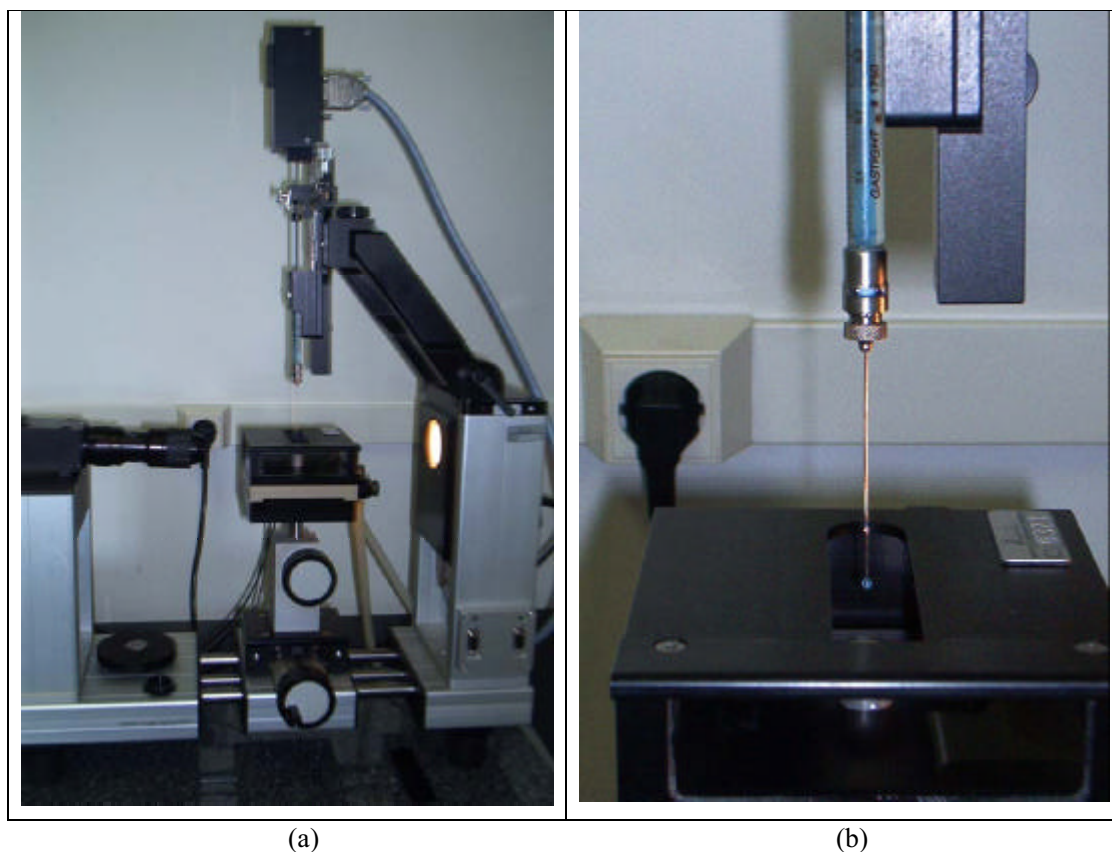
**Figura 2.54** A energia de adesão  $W_a$  resulta da energia livre superficial das duas fases e respectiva interface [Lugscheider, 2001].

#### 2.6.4 Ângulo de contacto

Quando um líquido entra em contacto com uma superfície sólida estão presentes três energias livres de superfície:

- Tensão interfacial líquido/vapor,  $\gamma_{LV}$
- Tensão interfacial sólido/vapor,  $\gamma_{SV}$
- Tensão interfacial sólido/líquido,  $\gamma_{SL}$

O ângulo entre a linha de base e a tangente ao contorno da gota designa-se por ângulo de contacto,  $\theta$ . Actualmente, este ângulo pode ser medido por sistemas computadorizados (figura 2.55).



**Figura 2.55** (a) Detalhe de um sistema computadorizado de medida de ângulos de contacto, vendo-se o porta - amostras com acondicionamento térmico, uma vídeo - câmara e a unidade de seringa electrónica; (b) Pormenor da região da seringa.

A equação de equilíbrio de Young estabelece a seguinte expressão (figura 2.56):

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (2.45)$$

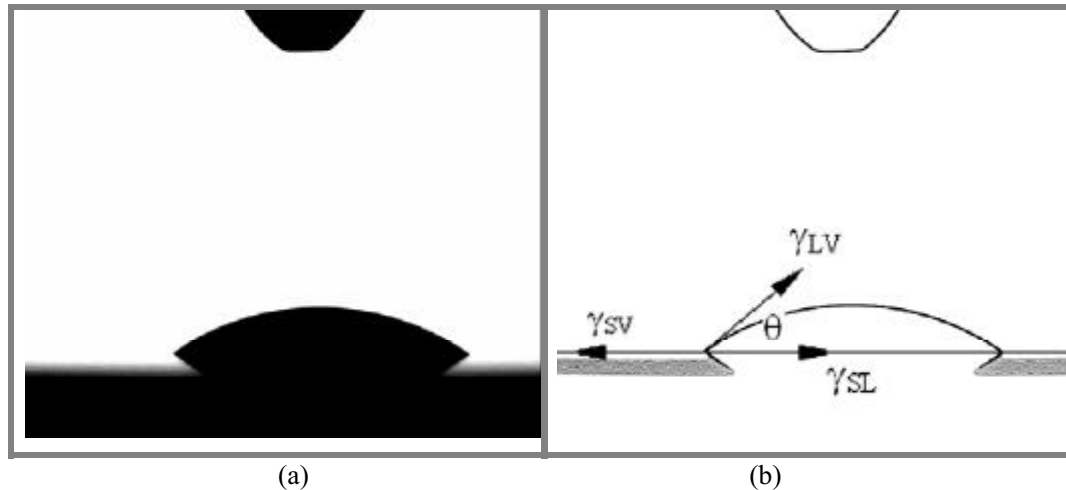
A energia superficial sólido/vapor,  $\gamma_{SV}$ , não é a energia livre superficial do sólido  $\gamma_S$ . A relação entre estas duas energias é dada por:

$$\gamma_{SV} = \gamma_S - \pi_c \quad (2.46)$$



em que:

$\pi_c$  - pressão de equilíbrio do vapor (constitui uma medida da energia de adsorção do vapor na superfície do sólido).



**Figura 2.56** (a) Imagem obtida num aparelho óptico de medida de ângulos de contacto e; (b) Esquema do equilíbrio termodinâmico na interface sólido, líquido e vapor.

O termo  $\pi_c$  pode desprezar-se quando a energia superficial do sólido é baixa e a energia superficial do líquido é alta. Combinando as equações 2.45 e 2.46, obtém-se a equação de Young – Dupre [Pocius, 1997], em que:

$$Wa = \gamma_{SL} (1 + \cos \theta) \quad (2.47)$$


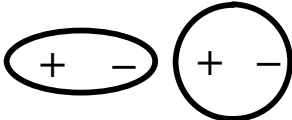
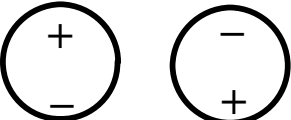
Esta equação permite estimar o trabalho de adesão ( $Wa$ ) entre um sólido e um líquido através do conhecimento do ângulo de contacto e da tensão interfacial.

## 2.6.5 Mecanismos de interacção molecular

### 2.6.5.1 Interacções de Van der Waals

Consideram-se que as forças de Van der Waals são aquelas forças que desviam os gases reais da lei dos gases perfeitos [Eggers et al., 1964]. As moléculas formadas com átomos com diferentes electronegatividades, provocam o deslocamento dos electrões para o elemento mais electronegativo, formando um dipolo estático ou permanente. A atracção electrostática entre dipolos, que origina as interacções de Van der Waals, assume grande importância na análise dos fenómenos interfaciais. Os dipolos podem diferenciar-se em dipolos estáticos e dipolos induzidos.

Quando uma molécula polar se encontra na vizinhança de uma molécula não polar, esta é polarizada, isto é passa a ter uma distribuição assimétrica de carga (figura 2.57). Como resultado, o dipolo original e o dipolo induzido atraem-se entre si. Chama-se a esta interacção dipolo-dipolo induzido.

Dipolo-dipolo	Dipolo-dipolo induzido	Dipolo instantâneo-dipolo instantâneo
		

**Figura 2.57** Interacções de Van der Waals [Pocius, 1997].

Finalmente, falta analisar o caso relativo à proximidade de dois átomos com distribuição de carga esférica. Seria de supor que não haveria interacção. Na realidade ela verifica-se em todos os materiais e designa-se por forças dispersivas. Sucede que, em dado instante, existe uma probabilidade finita do átomo ou molécula apresentarem uma distribuição de cargas assimétrica. Forma-se assim um dipolo instantâneo que polariza outra molécula na proximidade, resultando uma força atractiva entre estes dipolos instantâneos.

### **2.6.5.2 Interacções químicas**

A interacção química faz-se através da partilha de pares de electrões. Estas ligações podem ser de dois tipos: ligação covalente e ligação covalente coordenada ou interacção dador-aceitador. Nas ligações covalentes os átomos da nova molécula partilham entre si pares de electrões. No segundo caso um dos átomos actua como aceitador dos electrões do outro átomo que age como dador. Um exemplo desta interacção coordenada verifica-se entre um ião metálico e uma amina.

As interacções ácido-base estão incluídas nas interacções dador-aceitador. Exemplos são a interacção Bronsted-Lowrey nas quais um ácido reage com uma base para dar um sal e a interacção ácido-base Lewis. Nesta última um ácido Lewis que é deficiente em electrões reage com uma base Lewis que tem um par de electrões não ligados.

### **2.6.5.3 Interacções electrostáticas**

As interacções electrostáticas referem-se a partículas exibindo cargas eléctricas. Se estas partículas são de sinais contrários atraem-se e, repelem-se, no caso contrário. São características na formação de ligações iónicas e de cristais iónicos.

## **2.6.6 Técnicas químico-superficiais de caracterização de interfaces**

### **2.6.6.1 Molhagem**

Como vimos na secção 2.6.4, o conhecimento do ângulo de contacto tem sido muito utilizado para a determinação de parâmetros termodinâmicos como a energia livre de superfície, adesão e parâmetros ácido-base. Na verdade, os resultados experimentais obtidos na literatura científica têm vindo a revelar que os fenómenos de adesão são mais complexos do que os valores teóricos baseados apenas em parâmetros termodinâmicos (ver secção 2.6.7).

### 2.6.6.2 Medição do potencial zeta

As medições electrocinéticas ou do potencial zeta servem para caracterizar as superfícies sólidas em contacto com líquidos [Jacobasch et al., 1996]. Em solução aquosa electrolítica na interface sólido/líquido, pode haver a formação de uma dupla camada de natureza electroquímica devido a:

- Dissociação de grupos funcionais;
- Adsorção de iões.

O modelo de Borner permite avaliar a acidez e basicidade de Bronsted e as propriedades de adsorção de uma superfície sólida através do conhecimento das propriedades da solução electrolítica (valor de pH e resistência iónica) e do valor do potencial zeta [Borner et al., 1994].

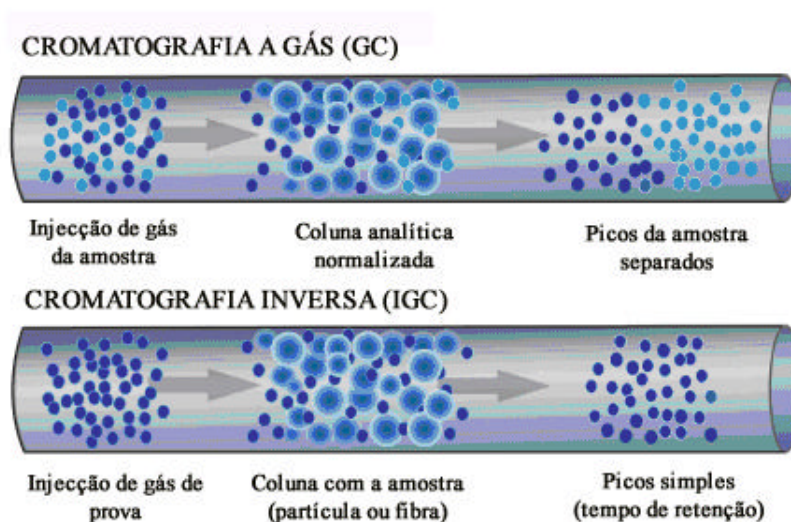
### 2.6.6.3 Cromatografia inversa (IGC - Inverse gas chromatography)

A técnica de cromatografia é largamente usada na separação, identificação e determinação dos componentes químicos em misturas complexas. As separações cromatográficas são realizadas através de uma fase móvel e de uma fase estacionária. As substâncias que se distribuem preferencialmente em fase móvel passam mais rapidamente através do sistema cromatográfico do que as que estão distribuídas preferencialmente na fase estacionárias. As substâncias emergem assim da coluna por ordem inversa do seu coeficiente de distribuição respeitante à fase estacionária.

Um cromatograma consiste numa série de picos que representam a função de concentração do soluto (medido por um detector) versus o tempo ou volume de retenção (volume acrescentado de fase móvel). O tempo de retenção é característico do respectivo componente e a área sob o pico é proporcional à sua concentração na amostra. Na cromatografia gasosa (GC), a fase móvel é vaporizada e injectada nas colunas cromatográficas e então separada nas suas componentes.

Para caracterização das propriedades superficiais existe uma técnica designada Cromatografia Gasosa Inversa (IGC). O princípio da IGC é o inverso do teste de cromatografia a gás analítico convencional (figura 2.58). Ao contrário da GC convencional que analisa o componente móvel, na IGC o componente de interesse é a fase estacionária. A coluna cilíndrica é cheia de material sólido a analisar

(tipicamente pó, fibra ou filme) que constitui a fase estacionária. Um volume discreto ou uma concentração constante de soluto é então injectado na coluna através de um caudal fixo de gás transportador. O tempo que leva o soluto de prova a emergir da coluna é medido por um detector. Realizando vários testes com diferentes moléculas de prova, é possível determinar uma ampla gama de propriedades físico-químicas da amostra sólida.



**Figura 2.58** Esquema que destaca as diferenças de princípio em que se baseiam as técnicas de cromatografia gasosa convencional das técnicas de cromatografia gasosa inversa [www.smsuk.co.uk].

Com a IGC e usando substâncias de prova não polares (como n-alcanos) é possível determinar a componente dispersiva da energia superficial (interacções de Van der Waals). Esta técnica permite ainda medir a interacção ácido-base ou electrão dador-aceitador. A componente específica da energia de adsorção (resultante da interacção ácido-base – ver a secção seguinte) pode ser determinada injectando moléculas de prova polares [Drago et al., 1971; Nozari e Drago, 1970; Gutmann, 1978].

### 2.6.7 Teorias de Adesão.

#### Correlação entre a adesão fundamental e a adesão prática

Nos compósitos, um bom contacto entre a matriz e a fase dispersa exige uma boa capacidade molhante e, após a cura, a formação de ligações adesivas. Como o fenómeno de adesão é complexo e não existe uma teoria unificadora que permita realizar uma completa conexão entre o fenómeno de adesão, as propriedades físicas e químicas das fases e a resistência prática da ligação, tem sido propostas e desenvolvidas várias teorias para explicar a adesão, daí a designação do título da secção no plural. Estas teorias propõem-se explicar e predizer a resistência de interfaces e fornecer indicações para se obter boas ligações adesivas.

Nos compósitos poliméricos, a adesão constitui um importante parâmetro nas propriedades destes materiais. Este parâmetro apresenta dois significados - a adesão fundamental e a adesão prática. A adesão fundamental é medida pelo trabalho de adesão termodinamicamente reversível. A adesão prática é medida pela resistência da interface baseada em ensaios mecânicos. Numerosos estudos científicos têm sido desenvolvidos no sentido de relacionar a adesão fundamental e a adesão prática [Mittal, 1995; Jacobasch, 1996; Nardin, 1993].

O trabalho de adesão, sob o ponto de vista termodinâmico tem sido determinado por parâmetros como a energia livre superficial [Jacobasch, 1996; Kinloch, 1987; Wagner et al., 1993] ou a entalpia de absorção específica [Jacobasch, 1996; Nardin e Schultz, 1993; Félix et al., 1993].

O trabalho de adesão,  $W_a$ , estimado pela entalpia de absorção, baseia-se na teoria de Fowkes [Fowkes, 1987]. De acordo com esta teoria,  $W_a$  é composto por dois termos: a contribuição dispersiva  $W_a^d$  e a interacção ácido-base  $W_a^{ab}$  (desprezando a contribuição polar), sendo dado por:

$$W_a = W_a^d + W_a^{ab} \quad (2.48)$$

A contribuição ácido-base pode ser determinada pelas técnicas de IGC [Nardin e Schultz, 1993], sendo definida por dois parâmetros: o coeficiente de acidez  $K_a$ , que mede a capacidade da superfície para actuar como electrão aceitador e o coeficiente de basicidade  $K_b$ , relativo à capacidade de electrão-dador. A entalpia específica da interacção ácido-base na interface,  $-\Delta H^{ab}$ , pode ser calculada através da expressão [Gorbatkina, 1992]:

$$-\Delta H^{ab} = K_{af} K_{bm} + K_{am} K_{bf} \quad (2.49)$$

em que:

a, b – índices de ácido e base, respectivamente;

m, f – índices de matriz e fibra, respectivamente.

O termo da contribuição ácido-base pode ser determinado pela expressão:

$$W^{ab} = -f \cdot -\Delta H^{ab} \cdot n^{ab} \quad (2.50)$$

sendo:

f - factor de correcção para converter os valores de entalpia em energia livre;

$n^{ab}$  - número de locais ácido-base por unidade de superfície (cerca de  $6 \times 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup>).

O trabalho de adesão, quando é calculado através de técnicas de molhagem de superfícies sólidas por líquidos, para valores de  $\theta$  diferentes de zero, é inferior ao dobro da energia livre da superfície livre do polímero, isto é a sua energia de coesão,  $W_c$ :

$$W_a \leq 2 \gamma_m = W_c \quad (2.51)$$

Calculado pela equação de Dupré-Young (2.47) não excede 80 mJ/m<sup>2</sup>, pois os valores de energia livre de superfície de polímeros situam-se, em geral, no intervalo de 25 a 40 mJ/m<sup>2</sup>. No entanto, as técnicas experimentais de cromatografia gasosa inversa IGC revelam valores muito mais elevados do que os previstos pela equação de Dupré-Young ou a máxima resistência de adesão que Gutowski previa, quando o trabalho de adesão fosse o dobro da energia livre das fibras [Gutowski, 1985].

O trabalho de adesão também pode ser estimado através da equação de Owens e Wendt [Owens e Wendt, 1969], que se baseia na hipótese de Fowkes (a energia livre composta por uma componente dispersiva e uma componente polar). Demonstrou-se, no entanto, que a contribuição desta componente polar no trabalho de adesão é desprezável [Fowkes, 1987]. Constata-se actualmente que o cálculo do trabalho de adesão baseado nos parâmetros da energia livre superficial fornece resultados subestimados, o que é atribuído à falta de sensibilidade das propriedades de molhagem às interacções

químicas na interface. Pelo contrário, as técnicas experimentais de IGC e de medidas electrocinéticas exibem melhor correlação com o trabalho de adesão prático [Jacobasch, 1996; Mader, 1997].

### 2.6.8 Compósitos. Interacção reforço/matriz

Nesta secção aborda-se a caracterização interfacial dos compósitos reforçados com partículas e fibras. As fibras apresentam uma geometria que garante um reforço mais eficaz do que é possível obter com partículas.

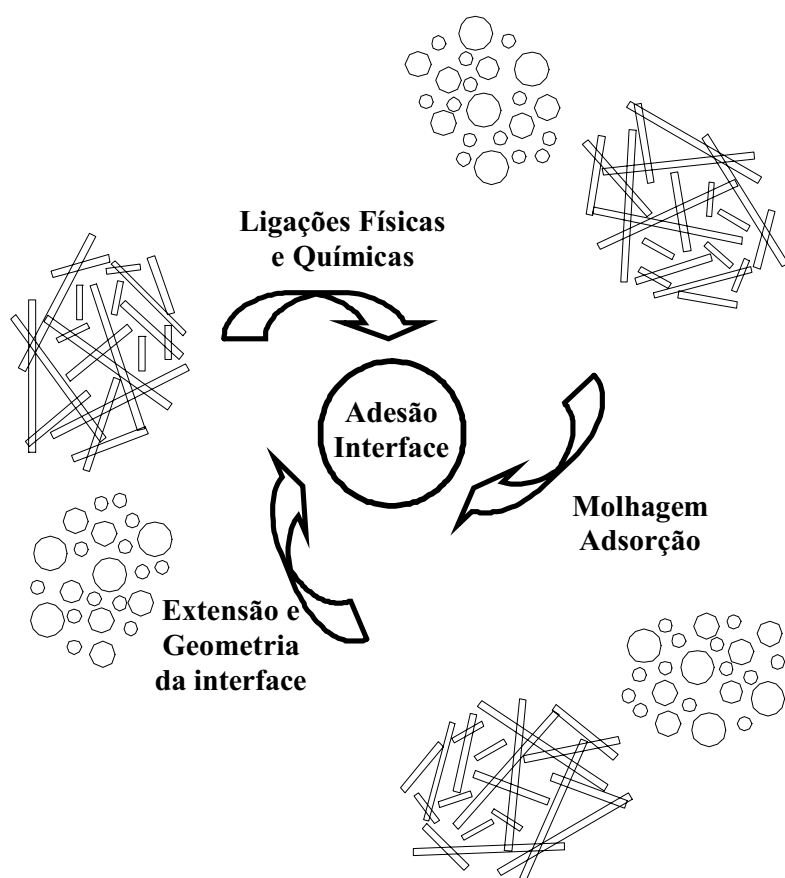
A carga aplicada num compósito é transmitida ao reforço através do polímero da matriz pela interface matriz-fase dispersa. A resistência do compósito depende assim da estrutura e propriedades das fases, matriz e interface. As fibras têm como principal função suportar maioritariamente a carga que é aplicada ao compósito. A interface fibra/matriz que constitui o elo de ligação e transmissão de esforços entre os dois materiais, tem um papel determinante no desempenho do compósito. Estudos recentes têm introduzido o conceito mais abrangente de interfase que se aplica à região de transição entre a matriz e a fibra ou partícula, pois esta apresenta uma natureza e características diferentes das fases e da matriz [Plueddemann, 1988; Tang e Kardos, 1997; Ishida, 1988].

A resistência interfacial está relacionada com a extensão da interface e o nível de interacção entre a fase dispersa e a matriz. Esta interacção depende dos seguintes parâmetros (ver figura 2.59):

- Adsorção e molhabilidade;
- Natureza e nível de adesão molecular (física, química);
- Extensão e geometria da interface.

O comportamento interfacial resultante é determinado pela contribuição relativa de cada um destes mecanismos.





**Figura 2.59** Representação esquemática dos mecanismos que influenciam a adesão fase dispersa-matriz.

A extensão da interface, a morfologia dos reforços, a rugosidade e a microporosidade superficial, a distribuição e a uniformidade do revestimento na superfície da fibra ou partícula, constituem factores de natureza física e mecânica a considerar na interacção reforço-matriz [Harvey et al., 1987].

As ligações químicas através da interface são essenciais para manter as ligações em ambiente húmido, resistindo à descolagem na interface polímero-fibra causada por moléculas de água que podem migrar através do polímero. As ligações físicas (Van der Waals, ligações iónicas e interacções ácido-base) não são eficientes em ambiente húmido, no entanto, em ambiente seco, promovem a respectiva resistência [Ishida, 1993].

### 2.6.9 Geometria da fase de reforço

A fracção volumétrica e a geometria do reforço condicionam a área da interface fase dispersa/matriz. Este último parâmetro influencia significativamente o desempenho do compósito. Para a mesma fracção volumétrica, a área total de interface será tanto maior quanto maior for o quociente entre a área da superfície da fase dispersa e o respectivo volume,  $A_v$ . Considerando uma partícula cilíndrica, temos:

$$A_v = \frac{2}{l} + \frac{4}{d} \quad (2.52)$$

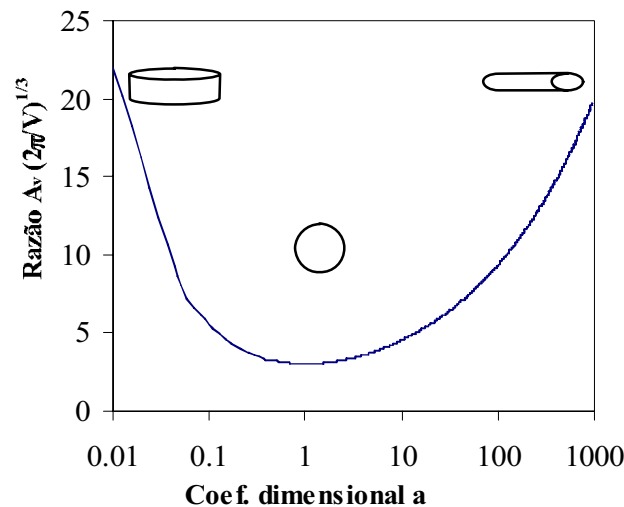
Designando por “a”, a razão entre o comprimento e o diâmetro da partícula cilíndrica, a expressão anterior toma a forma:

$$A_v = \left(\frac{2\pi}{V}\right)^{1/3} (a^{2/3} + 2a^{1/3}) \quad (2.53)$$

Representando graficamente  $A_v$  em função do coeficiente dimensional do reforço, a, a função  $A_v$  é maximizada quando  $a \gg 1$  e  $a \ll 1$ , como se pode ver na figura 2.60. Estes extremos correspondem à forma de fibra e à forma de disco, respectivamente. A função é minimizada quando a é igual a 1, o que corresponde no limite à forma esférica. Isto explica a razão pela qual as fibras apresentam elevada eficiência como material de reforço nos compósitos.

### 2.6.10 Tratamento Superficial das Fibras

Com o fim de promover uma boa adesão ou assegurar a compatibilidade com o polímero da matriz, aplicam-se às fibras tratamentos e revestimentos conhecidos por “sizing”, procurando-se otimizar o grau de eficiência da interface.



**Figura 2.60** Variação da relação  $A_v$  em função do coeficiente dimensional do reforço  $a$  (em escala logarítmica) [McCrum et al., 1997]. A razão  $A_v$  está representada em unidades  $(2\pi/V)^{1/3}$ .

#### 2.6.10.1 Fibras de vidro

Nos revestimentos das fibras é frequente usar-se agentes de ligação. A sua função é melhorar a molhabilidade e a adesão das fibras. Um dos agentes mais frequentemente usados em revestimentos de fibras de vidro é o silano, que é um composto baseado em silicone do tipo  $R-SiX_3$ . O grupo  $X$  é um grupo hidrolizável (como  $Cl^-$ , metoxi ou etoxi) que ao reagir com a água presente na solução aquosa do silano produz trihidroxisilanol,  $R-Si(OH)_3$ .  $R$  representa um grupo organofuncional (como vinil, metacriloxipropil ou aminopropil) que deve ser compatível com o polímero.

Os grupos hidroxilos no  $R-Si(OH)_3$  formam ligações de hidrogénio com os grupos hidroxilo da superfície das fibras. O grupo organofuncional  $R$  pode ligar-se à matriz polimérica por reacção química durante a cura (silanos quimicoadsorvidos) ou por interdifusão (silanos fisicoadsorvidos). Contudo, os agentes de ligação são apenas uma pequena fracção do revestimento aplicado. O “sizing” também contém uma mistura de ajudas de processamento que podem alterar drasticamente o nível de adesão. Tem-se provado que o silano, isoladamente, parece ter pouco efeito no nível de resistência de corte interfacial.

O revestimento das fibras de vidro não está uniformemente distribuído na superfície da fibra, formando frequentemente gotas dispersas.

### 2.6.10.2 Fibras de carbono

Como os planos basais do carbono completamente ligado são inertes, as reacções só podem dar-se nas arestas livres dos planos basais [Alexander e Jones, 1994; 1995]. Assim a reactividade das fibras de carbono depende das suas imperfeições estruturais, devendo estas ser activadas para melhorar a adesão entre a fibra e a matriz. Por outro lado, as fibras de carbono não tratadas apresentam muitos defeitos superficiais devido ao processo de fabrico a alta temperatura a que são sujeitas para a conversão do poliacrilonitrilo em carvão e grafite. Os fabricantes aplicam às fibras de carbono tratamentos superficiais específicos para melhorar o nível de adesão com a matriz. A superfície das fibras de carbono é modificada por várias técnicas, que incluem tratamentos e revestimentos, designadamente são usados compostos amino ou epoxídicos que se supõe reagir com os grupos ácidos e hidroxilos da superfície [Guigon et al., 1994]. Uma destas técnicas, designada por oxidação electroquímica, induz a formação de uma ampla variedade de grupos funcionais na superfície das fibras de carbono (carboxilos, hidroxilos fenólicos, ácido anidro carboxílico, etc.) [Tang e Kardos, 1997; Jones, 1991]. Isto potencia as interacções fibra-epoxy. Investigações têm demonstrado que a melhoria do nível de adesão pode ser atribuído à introdução de funcionalidades contendo oxigénio e nitrogénio que possuem reactividades conhecidas com grupos epoxídicos. Os grupos amina e ácido carboxílico tem-se mostrado mais eficientes que os grupos hidroxilo [Besenhard et al., 1989; Fitzer e Weiss, 1989]. Com este tratamento superficial regista-se um aumento de resistência ao corte tipicamente de 200% e esse melhor desempenho é derivado não só do aumento da funcionalidade química da superfície, mas principalmente da redução dos defeitos por ataque químico.

Quando as fibras se destinam a matrizes epoxídicas são, em geral, ainda revestidas por um filme fino de resina epoxídica pura em solução. Os níveis de adesão das fibras tratadas e revestidas atingem aumentos de 30% relativamente às fibras simplesmente tratadas e sem revestimento [Madhuka e Drzal, 1991a].

As fibras de carbono devido à sua micro rugosidade que contribui para uma boa adesão, apresentam áreas específicas mais elevadas quando comparadas com as fibras de vidro.

## 2.7 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO REFORÇO/MATRIZ

As características mecânicas de um compósito estão fortemente relacionadas com a natureza e qualidade da interface entre a matriz e o material disperso. Os mecanismos de adesão da fase dispersa à matriz epoxídica dependem de uma complexa combinação de interações físicas, mecânicas e químicas na interface.

Em compósitos poliméricos contendo partículas finas de alumínio e fibras de vidro e/ou carbono moídas, constata-se que apesar da resistência das fases dispersas superar a da matriz, a sua contribuição para a resistência global do compósito é limitada, já que a superfície de fractura se situa frequentemente na matriz e nas interfaces. Como a área da secção resistente da matriz se reduz quando aumenta a concentração da fase dispersa, estima-se que as propriedades do compósito para altas concentrações irão depender predominantemente das características da interface.

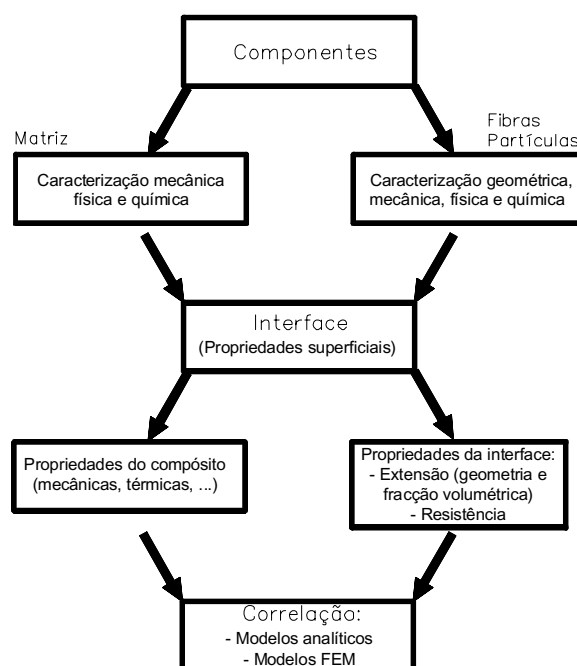
Para o estudo da relação entre as propriedades do compósito e o comportamento da interface entre a matriz e a fase dispersa, em linhas gerais, pode recorrer-se ao esquema da figura 2.61. Considerando o comportamento mecânico, pretende-se ainda avaliar a contribuição da interface para as propriedades globais do compósito, que depende dos seguintes parâmetros:

- Qualidade da ligação adesiva entre a matriz e a fase dispersa, isto é a resistência da interface;
- Geometria da fase dispersa;
- Extensão da interface por unidade de volume.

Considerando que a extensão da interface será proporcional às respectivas interações que asseguram a transmissão de esforços entre a matriz e as fases dispersas, o aumento da superfície específica (área por unidade de volume) contribui certamente para um bom desempenho mecânico do compósito, desde que exista uma boa ligação na interface.

### 2.7.1 Interface partícula/matriz

Para a caracterização da interface partícula-matriz, nomeadamente, a determinação da sua resistência, não existem técnicas directas de medida, e dado que as partículas apresentam baixa capacidade de reforço, como já foi referido, a comunidade científica tem dedicado pouca atenção a esta questão. No presente estudo, aplicaram-se duas técnicas diferentes de caracterização: ensaio ao corte adesivo (com junta de sobreposição) e ensaio ao corte através da secção.



**Figura 2.61** Estudo de interfaces e relacionamento com as propriedades do compósito.

#### 2.7.1.1 Ensaio ao corte adesivo (com junta de sobreposição)

O método utilizado segue a norma ASTM D1002-01 que se refere ao teste de resistência aparente ao corte de amostras metálicas ligadas através de um adesivo por simples sobreposição de junta, sob carga em tracção. São usadas, em geral, substratos metálicos que são unidos por um filme de adesivo nas extremidades sobrepostas. As outras extremidades são fixadas nos grampos da máquina de ensaios. Trata-se de um método simples que é muito usado na determinação das propriedades de sistemas adesivos.

O tratamento teórico de juntas adesivas tem sido predominantemente estudado em juntas de sobreposição simples carregadas em tracção. A tensão de corte numa junta de sobreposição simples varia ao longo do comprimento de sobreposição (figura 2.62a). Volkersen (1938) propôs que a distribuição da tensão de corte,  $\tau$ , no material adesivo seria dada pela expressão [Krenk, 1990]:

$$\tau = \frac{kP}{h_1E_1 + h_2E_2} \left( h_2E_2 \frac{\cosh h k x}{\sinh h l d} + h_1E_1 \frac{\cosh k x'}{\sinh h l d} \right) \quad (2.54)$$

em que:

P - força por unidade de largura;

x - distância a partir do bordo esquerdo da junta;

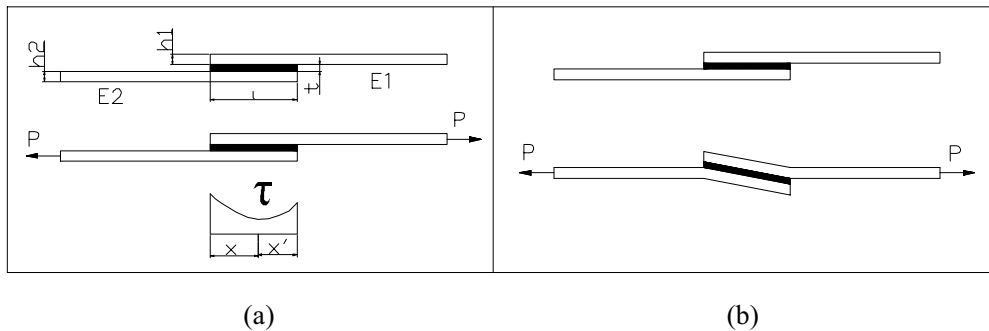
x' - distância a partir do bordo direito;

E<sub>1</sub> e E<sub>2</sub> – rigidez dos substratos;

k - parâmetro de escala que depende da relação entre a rigidez do adesivo e do substrato.

O valor de k pode ser determinado por:

$$k^2 = \frac{2G}{hEt} = \left( \frac{1}{h_1E_1} + \frac{1}{h_2E_2} \right) \frac{G}{t} \quad (2.55)$$



**Figura 2.62** Juntas de sobreposição simples: (a) distribuição da tensão de corte; (b) flexão e rotação da junta [Krenk, 1990].

sendo que:

t - espessura do adesivo;

G - módulo ao corte do adesivo;

$h_1$  e  $h_2$  – espessuras dos dois substratos.

No entanto, as forças P não são colineares, o que provoca o aparecimento de uma flexão parasita das lâminas metálicas. A junta roda e surgem tensões de tracção ou de arrancamento na direcção da espessura da película de resina (figura 2.62b). As análises de Goland e Reissner e de outros investigadores já tomam em consideração este efeito de flexão [Adams, 1987]. Finalmente, as análises elastoplásticas admitem a possibilidade de ocorrer deformação plástica [Adams, 1987].

A desvantagem deste método, quando é utilizado no estudo da interface das partículas de alumínio/matriz epoxídica, reside no facto das partículas serem substituídas por tiras de chapa de alumínio. A geometria e provavelmente também a qualidade da interface são alteradas. No entanto, estima-se ser possível comparar qualitativamente o comportamento interfacial de diferentes sistemas epoxídicos.

### 2.7.1.2 Ensaio ao corte na direcção da espessura

A tensão de corte no compósito pode ser obtida através de métodos de corte em torção e em translação. O corte em translação pode realizar-se na direcção da espessura do material (como nas operações convencionais de corte por punção) ou em corte ao longo dos planos normais à espessura.

Nos compósitos, a tensão de corte é sensível à resistência interfacial partícula-matriz. Para a determinação da tensão de corte do compósito, utilizou-se a técnica de corte na direcção da espessura, num aparelho do tipo punção-matriz [Lauke et al., 1992; ASTM D732-02]. As vantagens deste método em relação ao anterior são:

- Maior simplicidade do ensaio;
- Economia de material nos provetes;
- Evita os desalinhamentos sempre presentes num ensaio de tracção que induzem momentos que mascaram o verdadeiro valor da resistência ao corte.



No entanto, as tensões e deformações locais de contacto alteram de alguma forma o estado de corte puro. A descrição dos aparelhos utilizados vem indicada na secção 3.3.9.1.3

### **2.7.2 Interface fibra –matriz**

Muito do trabalho de pesquisa dedicado ao estudo da adesão fibra-matriz tem sido realizado em fibras que são sistematicamente tratadas superficialmente para promover diferentes níveis de adesão. O tratamento superficial não só altera a resistência ao corte na interface como afecta ainda o mecanismo de falha e consequentemente, as propriedades mecânicas do compósito [Madhukar e Drzal, 1991a; 1991b]. As propriedades elásticas são excepção, já que exibem pouca sensibilidade aos tratamentos superficiais.

Tem sido demonstrado que existe uma região delgada junto à interface que se estende para ambos os lados da fibra e da matriz, designada interfase, que possui uma estrutura e composição diferente do material da matriz e da fibra [Drzal, 1983]. Este novo conceito tem ajudado a entender melhor a complexidade das interações entre a fibra, a matriz e a interface. As propriedades do material na interfase controlam o processo de transferência de carga da matriz para as fibras e o mecanismo de falha. Por outro lado, a energia superficial da fibra e da matriz e a ligação química do polímero na superfície da fibra também contribuem para a adesão. Outro factor a considerar é o estado de tensão na interfase, caracterizado por concentrações de tensões nas extremidades das fibras e tensões residuais, que resultam das contracções durante a cura e o arrefecimento. Estas tensões podem comprometer drasticamente a adesão [Gorbatkina, 1992]. A caracterização da interface ou interfase pode ser feita de três maneiras:

- Métodos físico-químicos;
- Testes mecânicos do compósito;
- Testes de fibra simples.

Acompanhando o desenvolvimento dos materiais compósitos e tendo sido constatado que o nível de adesão entre fibras e matrizes afecta as propriedades dos compósitos, não só fora do alinhamento das fibras como também na direcção paralela às fibras, vários métodos têm sido desenvolvidos para medir

a adesão fibra-matriz e o respectivo efeito nas propriedades do compósito. Estes métodos podem ser agrupados em métodos directos, indirectos e interlaminares em compósitos [Drzal, 2000] (tabela 2.17).

**Tabela 2.17** Tabela com alguns dos métodos mais usados para aferir a adesão prática fibra-matriz [Adaptação de Drzal, 2000]. A negrito estão representados os métodos aplicados no presente estudo.

MÉTODOS DIRECTOS	MÉTODOS INDIRECTOS	MÉTODOS INTERLAMINARES EM COMPÓSITOS
Arranque simples da fibra (single fiber pull out) [Broutman, 1969; Miller et al., 1987]	Curvatura variável [Narkis et al., 1988]	<b>Corte interlaminar em flexão</b> (3 e 4 pontos) [ASTM D2344-00]
Compressão simples da fibra (single fiber compression) [Murphy, 1969]	Compressão da secção [Fuller, 1989]	Resistência à flexão a 90° [ASTM D790-02]
Microindentação simples da fibra (single fiber microindentation) [Mandell et al., 1984; Grande et al., 1988]	Compressão por esfera [Carman et al., 1993]	Resistência à tracção a 90° [ASTM D3039-00]
<b>Fragmentação simples da fibra</b> (single fiber fragmentation) [Kelly e Tyson, 1965]	Análise térmica mecânica dinâmica [Ko et al., 1982]	Resistência à tracção a $\pm 45^\circ$ com delaminação [ASTM D3518-94]
	Contraste de voltagem por XPS (VCXPS) [Miller et al., 1993]	<b>Corte no plano axial das fibras</b> [Lauke et al., 1992]

Os métodos directos para além de medir a adesão fibra-matriz e o modo de falha, podem ainda medir a energia envolvida na fractura da interface, designadamente, o método de fragmentação que, actualmente, goza de maior popularidade. Estes métodos contribuem para clarificar a relação entre a adesão fibra-matriz e as propriedades mecânicas do compósito.

Os métodos indirectos fornecem um método qualitativo de comparação da adesão fibra-matriz. Os métodos interlaminares de compósitos medem propriedades de compósitos sensíveis à interface fibra-matriz estando, em geral, já normalizados.

### **2.7.2.1 Corte interlaminar/plano aparente por flexão**

O teste de resistência aparente ao corte interlaminar de compósitos de matriz polimérica e seus laminados está normalizado (ASTM D2344/D2344M-00e1). Trata-se de um teste em flexão em 3 pontos que usa um provete curto de compósitos reforçado por fibras paralelas, para induzir uma falha em corte. Considera-se que este ensaio apenas fornece a resistência ao corte, não devendo ser contabilizados o módulo de corte ou a extensão à ruptura. Apesar destes inconvenientes e de ser muito criticado [Whitney, 1985], este método é muito popular devido à sua simplicidade.

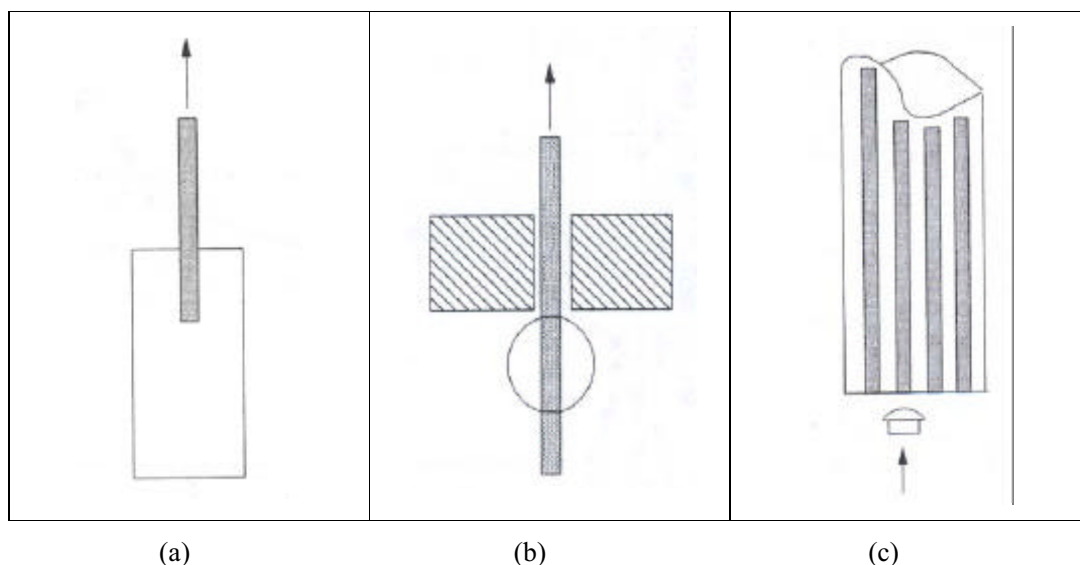
### **2.7.2.2 Corte no plano axial das fibras**

A resistência da interface num compósito reforçado por fibras contínuas ou tecido de fibras, pode ser ainda estimada por um ensaio em que o corte é produzido no plano axial das fibras. O tipo de corte é semelhante ao descrito na secção 2.7.1.2 para compósitos com partículas.

### **2.7.2.3 Ensaios micromecânicos**

O ensaio de fragmentação faz parte de uma família de ensaios conhecidos por testes directos ou micromecânicos. Nesta classe de testes existem, actualmente, várias técnicas concebidas para medir a adesão entre uma fibra e a matriz polimérica vizinha. Como já foi referido, as mais usadas, além da citada, são o teste de arranque simples da fibra, o teste de arranque simples da fibra por microgota e o teste de microindentação (figura 2.63).

O mais antigo é o teste de arranque que foi desenvolvido por Broutman em 1969 e consiste em arrancar uma fibra de um bloco de resina [Broutman, 1969]. Mais tarde, surgiu uma variação deste método registada por Hampe, em que o bloco de resina foi substituído por uma gota de polímero [Hampe, 1987]. Este último método ganhou muita popularidade devido ao facto da matriz ser solicitada em compressão durante o teste, o que permite a utilização de matrizes frágeis [Miller et al., 1987].



**Figura 2.63** Desenhos esquemáticos de ensaios micromecânicos: (a) teste de arranque da fibra convencional; (b) teste de arranque da microgota; (c) microindentação [Garbassi et al., 1994] .

No teste de microindentação prepara-se um provete que contém uma elevada fracção de fibras unidireccionais. A face para o teste de indentação é cortada perpendicularmente à direcção das fibras, sendo então polida. A amostra fina é colocada num aparelho em que um indentador que é colocado sobre uma determinada fibra a sujeita a uma força de compressão crescente. A carga versus deslocamento é monitorizada até que a fibra descole da matriz. A carga de descolagem permite calcular a resistência ao corte interfacial [Mandell, 1980a; 1980b].

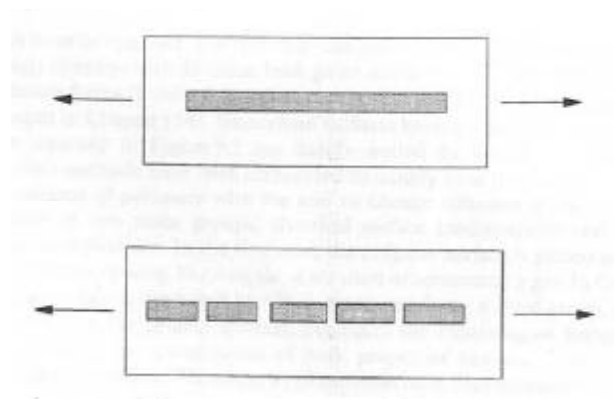
## 2.7.3 Teste de fragmentação de uma fibra

### 2.7.3.1 Princípio

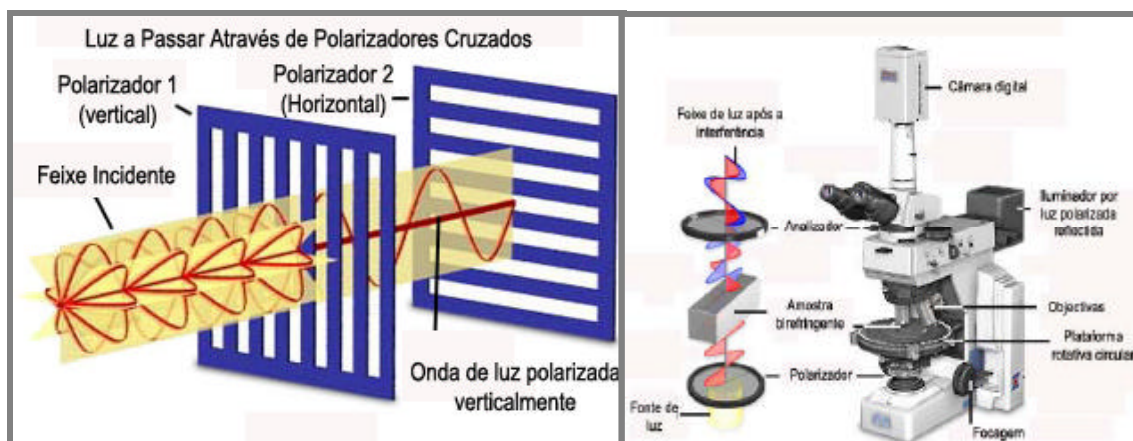
O teste de fragmentação consiste em aplicar uma força de tracção num provete fino com uma única fibra embebida. A tensão de tracção é transmitida à fibra através da tensão de corte interfacial até ser suficientemente elevada para causar a fractura. Subsequentemente, à medida que a deformação aplicada aumenta, a fibra parte repetidamente em pontos em que a sua resistência é excedida (figura 2.64). Este processo repete-se até os fragmentos se tornarem demasiado curtos para partirem, isto é, quando os comprimentos dos fragmentos não são suficientes para transmitir a tensão de corte interfacial como carga de tracção de ruptura das fibras. Esta situação é definida como a saturação no

processo de fragmentação da fibra. Os comprimentos finais dos fragmentos numa matriz transparente podem ser medidos com um microscópio óptico.

Como sistema matricial deve seleccionar-se uma resina epoxídica com elevada extensão à ruptura, para se atingir a saturação no processo de fragmentação, e de cura a baixa temperatura, para assegurar que os efeitos das tensões térmicas são minimizados. A observação da fragmentação dos provetes, por transmissão de luz polarizada (figura 2.65), permite identificar o local da rotura e o modo de falha da interface fibra-matriz [Lopattananon et al., 1999].



**Figura 2.64** Desenho esquemático do ensaio micromecânicos de fragmentação. De cima para baixo pode ver-se o provete antes e depois do ensaio [Garbassi, 1994].



**Figura 2.65** Princípio da microscopia com luz polarizada [www.microscopyu.com/articles/polarized/polarizedintro.html].

### 2.7.3.2 Modelos de distribuição de tensões

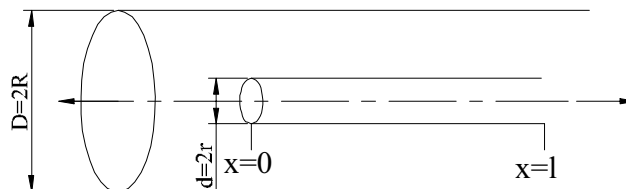
A resistência ao corte interfacial é estimada a partir dos resultados do ensaio de fragmentação, usando um modelo de transferência de carga entre a matriz e a fibra. Há vários modelos aceites pela comunidade científica, havendo pouco consenso quanto ao modelo que deve ser adoptado para quantificar a resistência ao corte interfacial e a caracterização da adesão na interface fibra-matriz. Dada a extensão teórica desta questão, apenas se abordará resumidamente dois modelos de reconhecido interesse científico, modelo de Cox [Cox, 1952] e modelo de Kelly Tyson [Tyson, 1965].

#### 2.7.3.2.1 Modelo de Cox

Neste modelo assume-se que a interacção fibra/matriz obedece às seguintes condições:

- Adesão perfeita entre a fibra e a matriz;
- Deformação das fibras igual à deformação da matriz na interface;
- Transferência de carga puramente elástica;
- Fibras suportam apenas cargas axiais;
- Matriz transmite apenas forças tangenciais.

O modelo de Cox baseia-se na descrição do estado de tensão em torno de uma fibra, de comprimento  $l_f$ , raio  $r$ , embebida num cilindro de matriz de raio  $R$  (figura 2.66). Este conjunto está submetido a uma deformação  $\varepsilon$ , devido à acção de uma força de tracção axial.



**Figura 2.66** Elemento de fibra embebida num elemento cilíndrico de matriz de raio  $R$ .

Descrevendo analiticamente o estado de tensão deste elemento de fibra embebida na matriz, Cox [Cox, 1952] concluiu que a tensão de tracção suportada pela fibra era dada por:

$$\sigma = \varepsilon E_f \left\{ 1 - \frac{\cosh \left[ \beta \left( \frac{l_f}{2} - x \right) \right]}{\cosh \left( \beta \frac{l_f}{2} \right)} \right\} \quad (2.56)$$

em que:

$E_f$  – módulo de elasticidade da fibra;

$x$  – distância medida ao longo do eixo da fibra;

$\beta$  - parâmetro que, para materiais elásticos, é dado pela seguinte expressão:

$$\beta = \sqrt{\frac{E_m}{(1 + \nu_m) r^2 E_f \ln \left( \frac{R}{r} \right)}} \quad (2.57)$$

sendo:

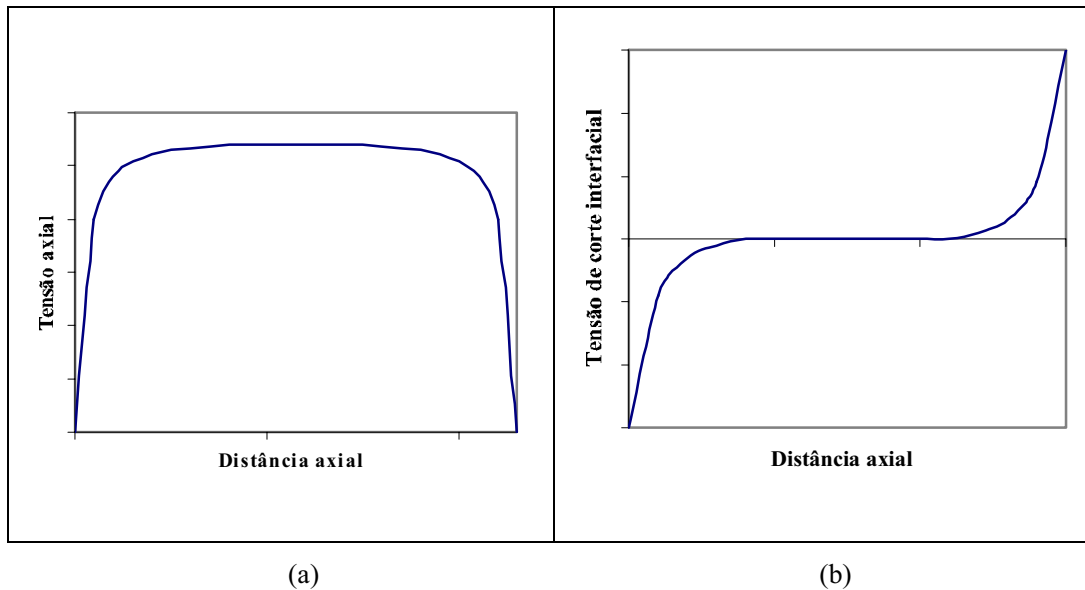
$E_m$  – módulo de elasticidade da matriz;

$\nu_m$  = coeficiente de Poisson da matriz.

E que a distribuição da tensão de corte interfacial era representada por:

$$\tau = \frac{r\varepsilon}{2} E_f \beta \left\{ \frac{\sinh \left[ \beta \left( \frac{l_f}{2} - x \right) \right]}{\cosh \left( \beta \frac{l_f}{2} \right)} \right\} \quad (2.58)$$

Representando graficamente estas expressões, verifica-se que a tensão axial é nula nas extremidades e assume um valor constante na parte central (figura 2.67a). A tensão de corte interfacial é nula na parte central das fibras e atinge valores máximos nos extremos (figura 2.67b).



**Figura 2.67** Modelo de Cox para a distribuição das tensões ao longo da fibra: (a) tensões axiais; (b) tensões de corte.

### 2.7.3.2.2 Modelo de Kelly Tyson

O modelo de Kelly Tyson [Kelly, 1965] pressupõe uma distribuição das tensões de corte constante ao longo do comprimento da fibra. Para cada interface fibra/matriz existe um valor máximo de resistência ao corte, acima do qual se verifica o descolamento da fibra. Existe assim, um comprimento crítico  $l_c$ , abaixo do qual a fibra não parte. Atingida a saturação no processo de fragmentação da fibra, obtém-se uma distribuição de fragmentos situados entre  $l_c/2$  e  $l_c$ . Supondo uma distribuição de comprimentos de fragmentos aproximadamente simétrica, o comprimento médio  $l_f$  é dado por [Ohsawa et al., 1978]:

$$l_f = 3 l_c / 4 \quad (2.59)$$

Outros pressupostos deste modelo são:

- Comportamento elástico ideal das fibras;
- Não há relação entre a deformação elástica da fibra e da matriz.



Considerando o equilíbrio de tensões num fragmento de fibra de comprimento  $l_c/2$ , obtemos a expressão para a resistência ao corte interfacial,  $\tau_d$ :

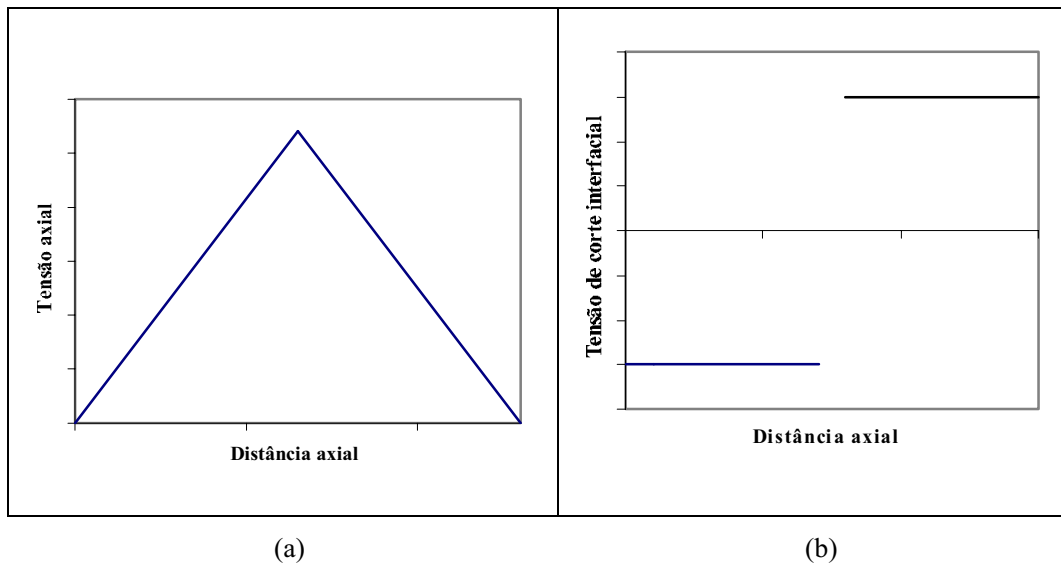
$$\tau_d = \frac{\sigma^* \cdot d_f}{2 \cdot l_c} \quad (2.60)$$

em que:

$d_f$  - diâmetro da fibra;

$\sigma^*$  - resistência à tracção de uma fibra com comprimento  $l_c$ .

Como se fez para o modelo de Cox, apresenta-se também a representação gráfica da distribuição das tensões axiais e das tensões de corte interfaciais ao longo da fibra. (figura 2.68).



**Figura 2.68** Modelo de Kelly Tyson para a distribuição das tensões ao longo da fibra: (a) tensões axiais; (b) tensões de corte.

### 2.7.3.2.3 Crítica à validade dos modelos

O modelo de Cox assume que a interface apresenta um comportamento elástico ideal, em que o comprimento crítico tende para zero, à medida que a deformação aplicada aumenta. Pelo contrário, o modelo de Kelly Tyson prevê a existência de um comprimento crítico característico da interface fibra/matriz, acima do qual se verifica o descolamento entre a fibra e a matriz. No entanto, ao contrário do modelo de Cox, parte do pressuposto que as características da matriz não influenciam a tensão de corte interfacial.

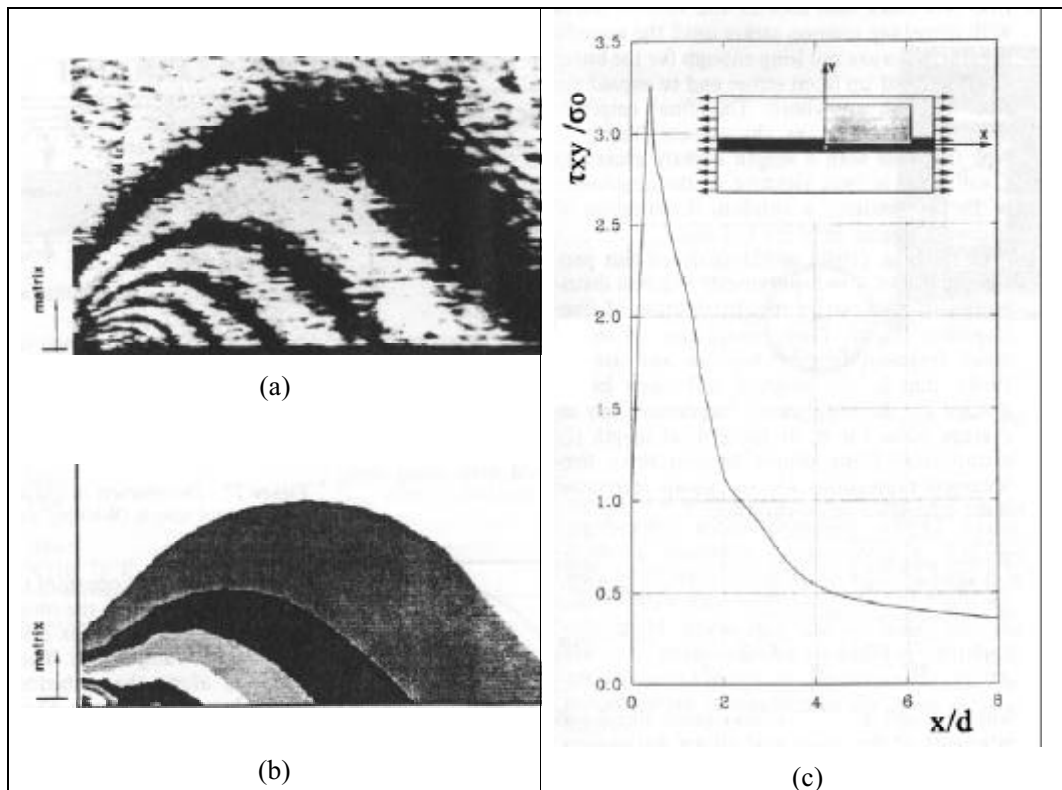
Como estes modelos, pela sua simplicidade, não reproduzem rigorosamente o comportamento real da interface, e o valor da tensão de corte interfacial resultante da aplicação destes modelos não se ajusta à resistência ao corte interfacial real do compósito, tem surgido abundante pesquisa nesta área. Amirbayat estudou a influência de diferentes níveis de adesão e o efeito das contracções laterais de Poisson da matriz [Amirbayat, 1969]. Lhotellier e Brinson propuseram um modelo que incluía as propriedades mecânicas da interfase, a concentrações de tensões nas extremidades das fibras e o comportamento elástico-plástico da matriz e das fibras [Lhotellier e Brinson, 1988]. A influência das características mecânicas da matriz na resistência ao corte interfacial medida pela técnica de fragmentação, ficou claramente demonstrada por Rao e Drzal [Rao e Drzal, 1991].

Waterbury e Drzal desenvolveram uma técnica que utiliza um sofisticado software juntamente com uma plataforma de translação de interface com um computador, que permite reduzir o tempo usado nas medições uma ordem de grandeza, relativamente aos métodos tradicionais. Este sistema permite a interrupção do teste para deformações pré-definidas e a digitalização de toda a fibra embebida usando um microscópio ligado a uma vídeo-câmara e a uma estação de trabalho computadorizada [Waterbury e Drzal, 1991; Tripathi et al., 1998].

A distribuição experimental de tensões de corte em volta de uma fibra embebida numa matriz pode ser obtida por análise fotoelástica. A análise fotoelástica de uma simples fibra quebrada embebida na matriz polimérica exhibe um padrão de franjas em que cada uma representa o lugar de pontos com igual valor de tensão de corte (figura 2.69a). A figura 2.69b mostra franjas equivalentes de uma análise baseada em elementos finitos [Carrara e McGarry, 1968; Guild et al., 1994].

A máxima tensão de corte ocorre perto da extremidade quebrada da fibra e as tensões de corte vão diminuindo à medida que se afastam desse ponto (figura 2.69c). Este pico de tensão provocará ou a plastificação da matriz, quando existe uma forte adesão, ou o crescimento da fenda interfacial, em ligações fibra-matriz fracas. O facto de se observar com os meios ópticos correntes uma zona de luz

intensa à volta da interface fibra-matriz, em vez das referidas franjas, deve-se a que essas técnicas não permitem que as franjas isocromáticas sejam diferenciadas, por se acumularem numa área muito reduzida. Após a falha da fibra, que é representada por uma fenda em forma de moeda, podem ocorrer duas situações [Ko, 1978]:



**Figura 2.69** Distribuição de tensões numa fibra quebrada: (a) padrão da franja isocromática obtida por análise fotoelástica; (b) franjas obtidas por análise de elementos finitos; (c) distribuição das tensões de corte baseada na análise fotoelástica [Drzal, 2000].

- Se a ligação é fraca, a fenda progride na interface e a transferência de carga faz-se por atrito e interligação mecânica;
- Se a ligação é forte, ocorre a fractura da matriz, propagando-se a fenda ou radialmente como uma fenda em forma de moeda, ou como uma fenda concoidal, ou uma combinação das duas.

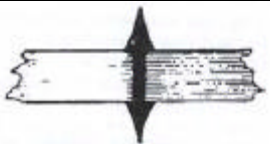


Os métodos ópticos para medir os comprimentos resultantes da fractura da fibra exigem que a matriz seja transparente e consomem muito tempo, já que os pontos de ruptura podem atingir o número de 50

a 100 num comprimento de 20 mm. Outros métodos baseados na técnica de emissão acústica têm sido desenvolvidos para a medição da distribuição dos comprimentos dos fragmentos da fibra [Netravali et al., 1989; Liu et al., 1997]. Este método baseia-se no facto de que a velocidade de propagação do som depende das propriedades do material da amostra. Como desvantagem pode referir-se a baixa sensibilidade que apresenta, limitando o seu uso às fibras de grande diâmetro.

A análise de Kelly e Tyson é aparentemente simples, mas há factores críticos que não são caracterizados. A existência de vários fenómenos significativos tais como, cedência transversal da matriz, descolagem interfacial e ruptura da matriz transversal podem afectar dramaticamente o processo de transferência de tensões durante o teste. [Feillard et al., 1993; Lacroix et al., 1992; Feillard et al., 1994; Beckert e Lauke, 1997]. Torna-se assim necessário recorrer a esquemas de redução de dados mais complexos.

Os testes micromecânicos reflectem uma combinação de fenómenos adesivos, coesivos e tribológicos. Na tabela 2.18 estão descritos os diferentes mecanismos de falha que podem ocorrer isoladamente ou simultaneamente, dependendo do nível de interacção entre a matriz, a fibra e a interface.

**Tabela 2.18** Relação entre a qualidade da adesão e os mecanismos de fractura observados num teste de fragmentação de fibra simples embebida numa matriz polimérica.

	MECANISMO DE FRACTURA	
<b>Adesão forte</b>	crescimento de fendas na matriz	 Matriz
	crescimento de fendas na matriz + descolagem parcial	Misto
<b>Adesão intermédia</b>	descolagem interfacial parcial	 Interfacial
	descolagem interfacial completa	 Fricção
<b>Adesão fraca</b>		

Em conclusão, apenas se pode afirmar com segurança que o teste de fragmentação simples dá uma medida da adesão (IFSS aparente) entre os extremos de cedência e fricção da matriz [Kettle et al., 1997].

Apesar destas críticas, o método de fragmentação permite recolher um número substancial de informações, nomeadamente em relação ao mecanismo de falha e à energia envolvida na ruptura, constituindo, por isso, um dos métodos mais úteis e mais usados na actualidade de análise de interfaces fibra-matriz.

### **2.7.3.3 Caracterização das fibras à tracção**

#### **2.7.3.3.1 Introdução**

De acordo com as teorias apresentadas, a resistência ao corte interfacial depende da tensão de rotura à tracção das fibras, estimada para um comprimento igual ao comprimento crítico, que é dependente do sistema fibra-matriz considerado. Como estes comprimentos são muito pequenos, não é possível utilizar os métodos convencionais de caracterização de materiais à tracção. Para essa caracterização podem aplicar-se as técnicas de ensaio à tracção de monofilamentos ou, em alternativa, o ensaio à tracção de um feixe de fibras [Nordstrom, 1996]. No presente estudo, optou-se pelo primeiro ensaio, o qual é baseado na norma ASTM D3379. Este método tem a vantagem da fractura da fibra isolada não depender da existência de outras fibras, mas, por outro lado, exige ensaiar um grande número de fibras e a aplicação de uma análise estatística adequada.

As fibras são ensaiadas com comprimentos superiores aos valores críticos e apresentam valores de resistência significativamente menores. Estes valores estão relacionados com a existência de defeitos ao longo da fibra, os quais apresentam uma distribuição aleatória. Para o cálculo da resistência da fibra correspondente ao comprimento crítico, recorre-se a técnicas de extrapolação dos resultados obtidos em ensaios com fibras de comprimento mais elevado. Dado que estas fibras apresentam elevada fragilidade, de acordo com a norma referida, devem ser colocadas numa moldura de papel e submetidos a uma força de tracção ao longo do eixo, sendo monitorizada a força de tracção em função do deslocamento do travessão móvel da máquina. Conhecida a secção transversal da fibra, é possível determinar a resistência à tracção e o módulo de elasticidade.

### 2.7.3.3.2 Análise estatística de Weibull

#### ● Distribuição de Weibull simples

A grande dispersão encontrada na determinação experimental da resistência das fibras é atribuída ao facto de existirem vários tipos de fendas e de estas serem consideradas a causa principal de falha à tracção. Como a ocorrência destas fendas é aleatória, a resistência à tracção deve ser caracterizada por um modelo estatístico.

A distribuição de Weibull não tem uma forma característica específica, mas pode ser moldada e escalada, variando os seus parâmetros para representar diferentes distribuições. A distribuição de Weibull é muito usada para descrever o comportamento estatístico da resistência à fractura de materiais frágeis. É baseada na hipótese do elo mais fraco, isto é, a mais severa fenda controla a resistência [Weibull, 1951; Dodson, 1994].

Em muitos casos, em fibras frágeis pode usar-se uma distribuição de Weibull simplificada de dois parâmetros, como a seguir se descreve. A função de distribuição acumulada de Weibull simples aplicada aos resultados de resistência à tracção de fibras permite exprimir a probabilidade  $F(\sigma, \sigma_0, m)$  da fibra partir abaixo de um nível de tracção,  $\sigma$ , sendo dada através da seguinte expressão:

$$F(\sigma, \sigma_0, m_0) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^{m_0}\right] \quad (2.61)$$

em que:

$\sigma_0$  – parâmetro de escala;  
 $m_0$  – parâmetro de forma.

A função de densidade de probabilidade de falha desta distribuição,  $f(\sigma, \sigma_0, m_0)$ , é dada por:

$$f(\sigma, \sigma_0, m_0) = \frac{m_0}{\sigma} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^{m_0} \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^{m_0}\right] \quad (2.62)$$

A determinação da resistência da fibra torna-se mais difícil se tivermos presente a sua dependência do comprimento de referência e da grande dispersão dos valores da resistência derivada da população de

defeitos na superfície da fibra que provocam a sua rotura. Recentemente, foram desenvolvidos novos modelos de falha baseados na distribuição de Weibull, que descrevem com sucesso a resistência à tracção das fibras e da sua variação com o seu comprimento [Stoner, 1991; Padgett et al., 1995].

Constata-se que quando o comprimento da fibra aumenta, estão presentes mais defeitos e há uma maior probabilidade que surja uma fenda crítica. Considerando a dependência do resultado de tracção do comprimento de referência,  $l_0$ , a função de distribuição acumulada de Weibull e a respectiva função de densidade de probabilidade passam a assumir as seguintes formas:

$$F(\sigma, \sigma_0, m_0) = 1 - \exp \left[ -l_f \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^{m_0} \right] \quad \text{e} \quad (2.63)$$

$$f(\sigma, \sigma_0, m_0) = \frac{l_f m_0}{\sigma} \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^{m_0} \exp \left[ -l_f \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^{m_0} \right] \quad (2.64)$$

O valor da resistência média  $\sigma'$  é dada por:

$$\sigma' = \sigma_0 l_f^{-1/m_0} \Gamma \left( 1 + \frac{1}{m_0} \right) \quad (2.65)$$

em que:

$\Gamma$  - função gama

Os dois parâmetros de Weibull podem ser determinados graficamente por regressão linear. Neste caso são obtidos no gráfico os logaritmos dos valores de resistência versus os valores apropriados da probabilidade de fractura  $\ln \ln (1-P_f)-1$ , em que  $f = 1, \dots, N$  ensaios. Para fazer a correspondência entre uma probabilidade de falha e uma dada tensão podem ser usadas várias expressões. Os valores da tensão devem ser organizados por ordem ascendente, de acordo com a amplitude e a probabilidade

usada no gráfico de Weibull (quantidade de Weibull). É recomendada a seguinte expressão [Khalili e Kromp, 1991]:

$$P_f = (f-0.5) / N \quad (2.66)$$

### ● Método de Asloun

Asloun e colaboradores propuseram um método para estimar a resistência relativa ao comprimento crítico baseado na forma logarítmica da resistência média de Weibull, ou seja [Asloun et al., 1989; Paiva et al., 2001]:

$$\ln(\sigma') = -\frac{1}{m_0} \ln(l_f) + \ln \left[ \sigma_0 \Gamma \left( 1 + \frac{1}{m_0} \right) \right] \quad (2.67)$$

A regressão linear desta equação para os valores médios da resistência das fibras, permite extrapolar a resistência para os comprimentos pequenos. Trata-se de um método simples que se baseia na descrição de Weibull de dois parâmetros da resistência à tracção.

### ● Método da máxima verosimilhança

Verifica-se que não é possível em muitos casos obter uma representação consistente da resistência da fibra descrita por 2 únicos parâmetros num intervalo de comprimentos diferentes. Este facto deve-se à variação da população de defeitos dominante variar com o comprimento da fibra ou com outros factores relacionados com a falha da fibra. Obtêm-se tantos pares de parâmetros de Weibull quanto o número de comprimentos de referência estudados. Como já foi atrás referido, Stoner e Padgett aconselham a selecção dos parâmetros pelo método da máxima verosimilhança, que consiste em estimar um vector paramétrico que maximiza a função de densidade de probabilidade.

### ● Método do efeito das amarras

O modelo do efeito das amarras foi implementado por Stoner. Este investigador verificou que algumas fibras falhavam devido basicamente à concentração de tensões nas extremidades fixadas das fibras nos grampos. O parâmetro de forma para os defeitos das extremidades seria diferente do parâmetro dos



outros defeitos aleatórios. Este efeito que actua em todos os comprimentos de fibras tenderia a ser mais pronunciado nas fibras mais curtas que são mais fortes, tornando-se dominante. O modelo de Stoner assume que a verdadeira população de fendas é representada por uma distribuição simples de Weibull, em que a probabilidade de sobrevivência da fibra é o produto das probabilidades associadas de cada população de fendas (fendas verdadeiras e efeito de amarra). A probabilidade total de falha igual ou inferior a um dado nível de tensão  $\sigma$  é:

$$F(\sigma, \sigma_{01}, \sigma_{02}, m_{01}, m_{02}) = 1 - \exp \left[ -l_f \left( \frac{\sigma}{\sigma_{01}} \right)^{m_{01}} - \left( \frac{\sigma}{\sigma_{02}} \right)^{m_{02}} \right] \quad (2.68)$$

em que:

$\sigma_{01}$  e  $m_{01}$  – parâmetros de escala e forma, respectivamente, considerando os efeitos da concentração de tensões nas extremidades das fibras;

$\sigma_{02}$  e  $m_{02}$  – parâmetros de escala e forma, respectivamente, considerando os efeitos da concentração de tensões nas amarras.

## 2.8 REFERÊNCIAS

- Adams, R. (1987), “Theoretical stress analysis of adhesively bonded joints in joining fibre-reinforced plastics”, F.L. Matthews (Ed), Elsevier Applied Science, Londres, 185-226.
- Agarwall, B. e Broutman, L. (1980), “Analysis and performance of fiber composites”, Awiley-Interscience publication, EUA.
- Alexander, M. e Jones, F. (1994), “Effect of electrolytic oxidation on the surface chemistry of type A carbon fibres – Part I, X-ray photoelectron microscopy”, Carbon, 32, 5, 785-794.
- Alexander, M. e Jones, F. (1995), “Effect of electrolytic oxidation on the surface chemistry of type A carbon fibres – Part II, analysis of derivative surface functionalities by XPS and TOF SIMS”, Carbon, 33, 5, 569-580.
- Allen (1990), “Particle size measurement”, Chapman and Hall, Reino Unido.
- Amirbayat, J. e Hearle, J. (1969), “Properties of unit composites as determined by the properties of the interface. Part I: Mechanism of matrix-fibre load transfer “, Fiber Science and Technology, 2, 123-141.
- Antequera, P., Jiménez, L. e Miravete, A. (1992), “Los materiales compuestos de fibra de vidrio”, Secretariados de Publicaciones da Universidade de Saragoça.
- Araújo, B. e Soares, R. (2002), “RNPR – Portuguese prototyping network. A successful case of a competitive collaborative network”, SPE ANTEC, São Francisco, EUA, Maio.
- Asloun, E. M., Donnet, J. B., Guilpain, G., Nardin, M., Schultz, J. (1989), “On the estimation of the tensile strength of carbon fibres at short lengths”, Journal of Material Science, 24, 3504-3510.
- ASTM C1113-99, Standard test method for thermal conductivity of refractories by hot wire (platinum resistance thermometer technique).
- ASTM D1002-01, Standard test method for apparent shear strength of single-lap-joint adhesively bonded metal specimens by tension loading (metal-to-metal).
- ASTM D732-02, Standard test method for shear strength of plastics by punch tool.
- ASTM D2344/D2344M-00e1, Standard test method for short-beam strength of polymer matrix composite materials and their laminates.
- ASTM D790-02, Standard test method for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials.
- ASTM D3039/D3039M-00e1, Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials.
- ASTM D3518/D3518M-94(2001), Standard test method for in-plane shear response of polymer matrix composite materials by tensile test of a  $\pm 45^\circ$  laminate.

ASTMD4065-01, Standard test method for plastics: dynamic mechanical properties: determination and report of procedures.

ASTM D4092-01, Standard terminology: plastics: dynamic mechanical properties.

ASTM E1316-03, Standard terminology for nondestructive examinations.

ASTM E1225-99, Standard test method for thermal conductivity of solids by means of the guarded-comparative-longitudinal heat flow technique.

Attias A., Ancelle J e Bloch B. (1987), "Chemical-structure of networks resulting from curing of diglycidylamine-type resins with aromatic-amines .1. Detection and characterization of cyclization reactions on model compounds", Polymer Bulletin, 18 (3), 217-224.

Baraldi, U. e Emmerchts, C. (1994), "Low cost tooling for injection moulding", Proceedings of Composites Tooling III - CRIF 94, Elsevier Science Ltd., EUA, 27-42.

Beckert, W. e Lauke, B.(1997), "Critical discussion of the single-fibre pull-out test: does it measure adhesion", Composite Science Technology, 57 (12), 1689-1706.

Besenhard, J., Jakob, J., Kreber, U., Moeller, P., Sauter, F., Kurtze, A., Kanani, N., Meyer, H., Hoerber, J., Jannakoudaskis, A. e Naturforsch, B. (1989), "Anodic surface and bulk oxidation of graphitic materials in neutral and basic aqueous solutions", Journal of Chemical Science, 44, 729-735.

Blumberg, H. (1983), "The Future of newly developed fibers", artigo apresentado na Eurofabric 1983, Mainz, Alemanha, (Set.):

Boer, J., Butter, J., Grosskopf, B. e Jeschke, P. (1980), "Hot wire technique for determining high thermal conductivities", Refractories Journal, 22-28.

Boogh, L. e Mezzenga, R. (2000), "Processing principles for thermoset composites", in: Kelly, A. e Zweben, C. (Eds), Comprehensive Composite Materials, vol. 2, Elsevier, EUA, 671-699.

Borggrere, R. e Gaymans, R. (1989) "Impact behaviour of nylon rubber blends .5. influence of the mechanical-properties of the elastomer", Polymer, 30, 71-77.

Borner, M., Jacobasch, H. J., Simon, F., Churaev, N. V., Sergeeva, I. P. e Sobolev, V. D. (1994), "Zeta potential measurements with fibre plugs in 1:1 electrolyte solutions ", Colloids Surface, A85, 9-17.

Brady, D. (1997), "Polyphenylene sulfides (PPS)", in: Oberholtzer, LC (Ed), Engineering Plastics, vol. 2, ASM International, EUA, 186-191.

Broutman, L. (1969), "Measurement of the fiber-polymer matrix interfacial strength, interfaces in composites", STP 452, ASTM.

Brown, S. (2001), "How fot lasers are taming titanium", Fortune, vol. 141, Industrial Management & Technology, 240-247.

Buckley, L. e Roylance, D. (1982), "Kinetics of a sterically hindered amine- cured epoxy- resin system", Polymer Engineering and Science, 22, 166-171.

- Burns, M. (1995), “The freedom to create”, *Technology Management*, v1, #4, 157-163.
- Burns, M. (1995), “Automated fabrication – the future of manufacturing”, Viewpoint column in *Rapid prototyping Journal*, 1, 1.
- Burns, M. (1997), “The origins and direction of the fabricator revolution”, *Rapid News*, September 1997.
- Burns, M. e Howison, J. (2001), “Napster fabbing – internet delivery of physical products”, Presentation at O’Reilly Peer-to-Peer Conference, San Francisco, Feb. 16.
- Bylinsky, G. (2000), “Heroes of US manufacturing”, *Fortune*, March.
- Byrne C., Hagnauer G. e Schneider N. (1983), “Effects of variation in composition and temperature on the amine cure of an epoxy-resin model system”, *Polymer Composite*, 4 (4), 206-213.
- Callister, W., (2000) “Materials Science and Engineering”, John Willy & Sons Inc., EUA.
- Carman, G., Lesko, J., Reifsnider, K. e Dillard, D. (1993), “Micromechanical model of composite-materials subjected to ball indentation”, *Journal of Composite Materials*, 27 (3), 303-329.
- Carrara, A. e McGarry, F. J. (1968), “Matrix and interface stresses in a discontinuous fiber composite model”, *Journal of Composite Materials*, 27, 222-243.
- Clements, L. (1997), “Polymer science for engineers”, in: Oberholtzer, LC (Ed), *Engineering Plastics*, vol. 2, ASM International, EUA, 48-62.
- Costa, A., Morais, A. e Baptista, J. (1982), “Condutividade térmica de refractários isolantes”, *Revista da Soc. Port. Ceram. Vid.*, vol. 1, 1 (Out.-Dez.), 26-31.
- Costes B, Reyx D. e Platzner N. (1989), “Polymerization of bis[4-bis(2,3-epoxypropyl)aminophenyl]methane - identification of new derivatives of 3-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydroquinoline”, *Makromolekulare Chemie*, 190 (2), 349-365.
- Courtney, T. (1997), “Fundamental structure-property relationships in engineering materials”, *ASM Handbook*, vol. 20, Materials Selection and Design, ASM International, EUA.
- Cox, H. L. (1952), “The elasticity and strength of paper and other fibrous materials”, *British Journal of Applying Physics*, 3, 72-79.
- Davis, W. (1984), “Hot-wire method for the measurement of the thermal conductivity of refractory materials”, in: Maglic, K., Cezairliyan, A. e Peletsky, V. (Eds), *Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods*, vol. 1, Survey of Measurements Techniques, Londres, Plenum Press.
- Diefendorf, R. (1987), “Carbon/ graphite fibers”, in: Reinhart, T. (Ed.), *Composites – vol.1*, ASM International, 49-53.
- DIN 16901 01-Nov-1982, *Plastics mouldings; tolerances and acceptance conditions for linear dimensions*.
- Dodson, B. (1994), “Weibull analysis”, ASQ Quality Press, EUA.

Donald, A. e Kramer, E. (1982), “Plastic-deformation mechanisms in poly(acrylonitrile-butadiene styrene) [ABS]”, *Journal of Materials Science*, 17 (6), 1765-1772.

Dormal, T., Dam, J. L. e Baraldi, U. (1998), “A new technology for the manufacturing of large prototype injection moulds: LLCC”, *CRIF Technologie des Matériaux*, 1-12.

Doskocilova D., Matejka L., Pokorny S. (1985), “Curing of epoxy-resins - configurational structure and reactivity of stereoisomers in the model reaction of diglycidylaniline with n-methylaniline”, *Polymer Bulletin*, 14 (2), 123-129.

Drago, R., Vogel, G. e Needham, T. (1971), “A four parameter equation for predicting enthalpies of adduct formation”, *Journal of American Chemical Society*, 93 (23), 6014-6026.

Drzal, L. (1983), “Composite interphase characterization”, *SAMPE Journal*, 19, 7-13.

Drzal, L., Sugiura, N. e Hook, D. (1997), “Fiber-matrix chemical bonding in composite materials and its effect on adhesion”, *Composite Interfaces*, 4, 337-354.

Drzal, L. (2000), “Fiber-matrix interface tests”, in: Carlsson, L., Crane, R. e Uchino, K. (Eds), *Comprehensive Composite Materials*, vol. 5, ed., 71-111.

Duarte, T., Lino, F. e Neto, R. (1999), “Utilização de moldações cerâmicas no fabrico de moldes metálicos”, *O Molde*, Ano 12, 39, 32-41.

Duffy J. V., Hui, E. e Hartmann B. (1987), “Reaction-kinetics for hindered amine epoxides by DSC”, *Journal of Applied Polymer Science*, 33 (8), 2959-2964.

Dupre, A. (1869), “Théorie mécanique de la chaleur”, Ganthier-Villars, Paris.

Dusek K., Bleha M. e Lunak S. (1977), “Curing of epoxide-resins - model reactions of curing with amines”, *Journal of Polymer Science Pol. Chem.*, 15 (10), 2393-2400.

Dwight, D. (2000), “Glass fiber reinforcements”, in: Kelly, A. e Zweben, C. (Eds), *Comprehensive Composite Materials*, vol.1 Polymer Matrix Composites, Elsevier, EUA, 231-261.

Eggers, J. e Gregory, N. (1964), “Physical chemistry”, John Wiley & Sons, EUA, 168-173.

Ehrenstein, G. W. (2001), “Polymeric materials, structure – properties – applications”, Hanser, Nova Iorque.

Enns, J. e Gilham, J. (1983), “Time temperature transformation (ttt) cure diagram - modeling the cure behavior of thermosets”, *Journal of Applied Polymer Science*, 28 (8), 2567-2591.

Feillard, P., Desarmot, G., e Favre, J. (1993), “A critical assessment of the fragmentation test for glass/epoxy system”, *Composites Science and Technology*, 49, 109-119.

Feillard, P., Desarmot, G., e Favre, J. (1994), “Theoretical aspects of the fragmentation tests”. *Composites Science and Technology*, 50, 265-279.

- Felix, J., Gatenholm, P. e Schreiber, H. (1993), “Controlled interactions in cellulose-polymer composites .1. effect on mechanical-properties“, *Polymer Composites*, 14 (6), 449-457.
- Fernandes, A. e Marques, A. (1988), “Emissão acústica. Técnica de controlo não destrutivo dos materiais compósitos“, *Tecnometal*, 56, (Maio-Junho), 7-12.
- Fines, R. e Bartolomucci, J. (1997), “Polyether-imides“, in: Oberholtzer, L. C, (Ed), *Engineering Plastics*, vol. 2, ASM International, EUA, 156-158.
- Fitzer, E., Weiss, R. (1987), “Effect of surface treatment and sizing of carbon fibres on the mechanical properties of CFR thermosetting and thermoplastic polymers“, *Carbon*, 25, 455-467.
- Flory, P. (1984), “Molecular theory of liquid crystals“, in: *Advances in Polymer Science*, vol. 59, Springer- Verlag, Alemanha, 1-36.
- Folkes, M. (1982), “Short fiber reinforced thermoplastics“, *Research Studios Oress, Letchworth, Herts*.
- Fonseca, S. (2001), “Caracterização de interfaces em compósitos de matriz termoplástica reforçada com fibras de vidro longas“, *Tese de Mestrado, Universidade do Minho*.
- Fowkes, F. (1987), “Role of acid-base interfacial bonding in adhesion“, *Journal of Adhesion Science Technology*, 1, 7-27.
- Garbassi, F., Morra, M. e Occhiello, E. (1994), “Polymer surfaces from physics to technology“, *John Wiley & Sons, EUA*.
- Gentle, D. F. (1997), “Function and properties factors in process selection“, in: Oberholtzer, L. C. (Ed), *Engineering Plastics*, vol. 2, ASM International, EUA, 279-287.
- German, R. (1994), “Powder metallurgy science“, *Metal Powder Industries Federation, EUA*, 158-184.
- Gibney, F. (2000) “The revolution in a box“, *Time magazine*, 31/07/00.
- Gorbatkina, V. (1992), “Adhesive strength of fiber- polymer systems“, *Ellis Horwood, EUA*.
- Grande, D., Mandell, J. e Hong, K. (1988), “Fiber matrix bond strength studies of glass, ceramic, and metal matrix composites“, *Journal of Material Science*, 23, 311-328.
- Griffith, A. (1920), “The phenomena of rupture and flow in solids“, *Philosophical Transactions of The Royal Society*, A221, 163-198.
- Guigon, M., Oberlin, A. e Desarmot, G. (1984), “Microtexture and structure of some high-modulus, PAN-base carbon fibres“, *Fibre Science and Technology*, 20, 177-198.
- Guild, F., Vlattas, C. e Galiotis, C. (1994), “Modeling of stress transfer in fiber composites“, *Composite Science Technology*, 50, 319-332.

Gupta A., Cizmecioglu M. e Coulter D. (1983), "The mechanism of cure of tetraglycidyl diaminodiphenyl methane with diaminodiphenyl sulfone", *Journal of Applied Polymer Science*. 28 (6), 1011-1024.

Gutmann, V. (1978), "The donor-acceptor approach to molecular interactions". Plenum Press, EUA.

Gutowski, W. (1985), "Physicochemical criteria for maximum adhesion .1. theoretical concepts and experimental-evidence", *Journal of Adhesion*, 19 (1), 29-49.

Hahn, H. (1975), "Approximations for strength of random fiber composites", *Journal of Composite Materials*, 9, 316-326.

Halpin, J. e Kardos J. (1978), "Strength of discontinuous reinforced composites .1. fiber reinforced composites", *Polymer Engineering Science*, 18 (6), 496-504.

Halpin, J. e Pagano, N. (1969a), "Laminate approximation for randomly oriented fibrous composites", *Journal of Composite Materials*, 3, 720-724.

Halpin, J. e Tsai, S. (1969b), "Environmental factors in composite material design", *US Air Force Materials Laboratory Report*, AFML-TR-67-423.

Hampe, A. (1987), "Grundlegende untersuchungen an faser-verstärkten polymeren", BAM, Federal Institute for Materials Research and Testing, Alemanha, (Agosto).

Harvey, J., Koslowsky, C. e Sherwood, P. (1987), "X-ray photoelectron spectroscopic studies of carbon fibres surfaces", *Journal of Materials Science*, 22, 1585-1596.

He, Z., Kim, Y., Kokkengada, M. e Zhou, J. (1999), "Rapid pattern based powder sintering with room temperature polymer infiltration", *Proceedings of the Tenth Solid Freeform Fabrication Symposium*, Austin, Texas.

Hespe, H. (1997), "Polyurethanes – PUR", in: Oberholtzer, L. C. (Ed), *Engineering Plastics*, vol. 2, ASM International, 257-264.

Hilton, P. e Jacobs, P. (2000), "Rapid tooling, technologies and industrial applications", Marcel Dekker, USA.

Hust, J. G. (1983), "Materials at low temperatures", Ed. Richard Reed e Alan Clarck, ASM, EUA, 133-161.

Ishida, H. (1988), "Interfaces in polymer, ceramic and metal matrix composites", Elsevier, EUA.

Ishida, H. (1993), "Interfacial reactions in polymeric composites", Kluwer Academic, Amesterdão.

ISO 8894-1:1987, *Refractory materials -- Determination of thermal conductivity - Part 1: Hot-wire method (cross-array)*.

ISO 8894-2:1990, *Refractory materials - Determination of thermal conductivity - Part 2: Hot-wire method (parallel)*.

- Jacobasch, H. J., Grundke, K., Uhlmann, P., Simon, F. e Mäder, E. (1996), “Comparison of surface-chemical methods for characterizing carbon fiber-epoxy resin composites“, *Composite Interfaces*, 3 (4), 293-320.
- Jacobs, P. (1996), "Stereolithography and other RP&M technologies", Society of Manufacturing Engineers-American Society of Mechanical Engineers.
- Johncock, P., Porecha, L. e Tudgey G. (1985), “The relative reactivity of primary and secondary amine hydrogen-atoms of aromatic-amines with epichlorohydrin and n-glycidyl and o-glycidyl compounds”, *Journal of Polymer Science Pol. Chem.*, 23 (2), 291-301.
- Jones, C. (1991), “The chemistry of carbon-fibre surfaces and its effect on interfacial phenomena in fiber epoxy composites”, *Composite Science Technology*, 42 (1-3), 275-298.
- Jones, R (1998), “Mechanics of composite materials”, Taylor & Francis, Reino Unido.
- Kaelble, D. H., Moacanin, J. e Gupta, A. (1988), “Physical and mechanical properties of cured resins”, in: May, CA (Ed), *Epoxy Resins, Chemistry and Technology*, Marcel Dekker, USA, 603-884.
- Karapatis, N. (1998), “Direct rapid tooling: a review of current research”, *Rapid Prototyping Journal*, 4 (2), 77-89.
- Karger, J. e Friedrich, K. (1993) “Microstructure-related fracture-toughness and fatigue-crack growth-behavior in toughened, anhydride-cured epoxy-resins”, *Composite Science Techonoly*, 48 (1-4), 263-272.
- Kelly, A. e Tyson, W. (1965),”Tensile properties of fibre reinforced metals: copper/tungsten and copper molybdenum”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 13, 329-350.
- Kelly, W. (1997), “Polyaryletherketones (PAEK, PEK, PEEK, PEKK)”, in: Oberholtzer, L. C. (Ed), *Engineering Plastics*, vol. 2, ASM International, 142-144.
- Kenyon, A., Nielsen, L. (1969), “Characterization of network structure of epoxy resins by dynamic mechanical and liquid swelling tests”, *Journal of Macromolecular Science Chemistry*. A3 (2), 275-287.
- Kettle, A., Beck, A. e O’Toole, L. (1997), “Plasma polymerisation for molecular engineering of carbon-fibre surfaces for optimised composites”, *Composites Science and Technology*, 57, 1023-1032.
- Khalili, A. e Kromp, K. (1991), “Statistical properties of weibull estimators”, *Journal of Materials Science*, 26, 6741-6752.
- Kinloch, A. J., (1987), “Adhesion and Adhesives”, Chapman & Hall, Londres.
- Kline, D. (1960), “Dynamic mechanical properties of polymerized epoxy resins”, *Journal of Polymer Science*, 47, 237-249.
- Ko, W. (1978), “Finite-element microscopic stress analysis of cracked composite systems”, *Journal of Composite Materials*, 12, 97-115.



- Ko, Y., Forsman, W. e Dziemianowicz, T. (1982), “Carbon fiber-reinforced composites - effect of fiber surface on polymer properties”, *Polymer Engineering Science*, 22, 805-814.
- Krenk, S. (1990), “Fatigue design on adhesive joints”. A survey, report 2, Eureka Project 269, (Abril).
- Kusy, R. P. (1986), “Applications”, in: Bhattacharya, S. K. (Ed), *Metal-filled polymers, Properties and applications*, Marcel Dekker, USA.
- Lacroix, T., Tilmans, B., Keunings, R., Desaegeer, M. e Verpoest, I. (1992), “Modelling of critical fibre length and interfacial debonding in the fragmentation testing of polymer composites”, *Composites Science and Technology*, 49, 109-119.
- Lauke, B., Schneider, K. e Friedrich, K. (1992), “Interlaminar shear measurement of thin composites rings fabricated by filament winding”, *Proceedings of ECCM 5*, Bordeaux, França, 313-318.
- Lhotellier, F. e Brinson, H. (1988), “Matrix fiber stress transfer in composite-materials - elasto-plastic model with an interphase layer”, *Composite Structures*, 10, 281-301.
- Lino, F. e Neto, R. (2000), “A prototipagem rápida na indústria nacional”, 2º Encontro Nacional do Colégio de Engenharia Mecânica da Ordem dos Engenheiros, Coimbra, 4.15-4.22.
- Lino, F., Braga, F., Simão, M., Neto, R e Duarte, T. (2001), “Protoclick – prototipagem rápida”, Porto.
- Liu, H., Mai, Y. W., Ye, L. e Zhou, L. M. (1997), “Stress transfer in the fibre fragmentation test .3. effect of matrix cracking and interface debonding”, *Journal of Material Science*, 32, 633-641.
- Lopattananon, N., Kettle, A. P., Tripathi, D., Beck, A. J., Duval, E., France, R. M., Short, R. D. e Jones, F. R. (1999), “Interface molecular engineering of carbon-fiber composites”, *Composites: Part A*, 30, 49-57.
- Lugscheider, E. e Bobzin, K. (2001), “The influence on surface free energy of PVD-coatings”, *Surface and Coatings Technology*, 142-144, 755-760.
- Lynch, W. (1978), “Handbook of rubber silicones and compounds”, Von Nostrand Reinhold, EUA.
- Maccani, R. (1997), “Characteristics crucial to the application of engineering plastics”, in: Oberholtzer, L. C. (Ed), *Engineering Plastics*, vol. 2, ASM International, EUA, 68-73.
- Mader, E. (1997), “Study of fibre surface treatments for control of interphase properties in composites”, *Composites Science Technology*, 57 (8), 1077-1088.
- Madhukar, M. e Drzal, L. (1991a), “Fiber-matrix adhesion and its effects on composite mechanical properties: i inplane and interlaminar shear behaviour of graphite/ epoxy composites”, *Journal of Composite Materials*, 25, 932-957.
- Madhukar, M. e Drzal, L. (1991b), “Fiber-matrix adhesion and its effects on composite mechanical properties: ii longitudinal (0°) and transversal (90°) tensile and flexure behaviour of graphite/ epoxy composites”, *Journal of Composite Materials*, 25, 957-991.
- Mallick, P. (2000), “Particulate and short fiber reinforced polymer composites”, in: Kelly, A., e Zweben, C. (Ed), *Comprehensive Composite Materials*, vol.2, *Polymer Matrix Composites*, Elsevier, EUA, 291-331.

- Mandell, J., Chen, J. H. e McGarry, F. (1980a), “A microdebonding test for in-situ fiber-matrix bond and moisture effects”, Research report RT80-1 Department of Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology, EUA, (Fevereiro).
- Mandell, J., Chen, J. H. e McGarry, F. (1980b), “A Microdebonding Test for In-Situ Fiber-Matrix Bond Strength and Moisture Effects”, in: Proceedings of the 35<sup>th</sup> Conference on RP/Composites Institute Department of Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology, EUA, (Fevereiro).
- Mandell, J., Grande, D., Tsiang, T. e McGarry, F. (1984), “A modified microdebonding test for direct in-situ fiber/matrix bond strength determination in fiber composites”, Research Report R84-3, Massachusetts Institute of Technology, USA.
- Martyniak, S. (1993), "Prototype and limited production spray metals tools for injection and blow molding", Proceedings of the SME Rapid prototyping and Manufacturing' 93 Conference, Dearborn.
- Matejka, L., Dusek, K. e Dobas, I. (1985), “Kinetics of a sterically hindered amine-cured epoxy-resin”, Polymer Engineering and Science, 14, 166 – 171.
- Matejka, L. e Dusek, K. (1989), “Mechanism and kinetics of curing epoxides based on diglycidylamine with aromatic amines. 1. the reaction of diglycidylaniline with secondary amines”, Macromolecules, 22, 2902 – 2911.
- Matejka, L. (2000), “Amine cured epoxide network: Formation, Structure and properties”, Macromolecules, 33, 3611-3619.
- May, C. (1998), “Epoxy resins”, in: Reinhart, T. J. (Ed), Composites – vol. 1, ASM International, EUA, 66-77.
- McCrum, N. G., Buckley, C. P. e Bucknall, C. B. (1997), “Principles of polymer engineering”, Oxford University Press, Reino Unido.
- Miller, D. R. e Macosko, C. W. (1980), “Substitution effects in property relations for stepwise polyfunctional polymerization”, Macromolecules, 13, 1063.
- Miller, B., Muri, P. e Rebenfeld, L. (1987), “A microbond method for determination of the shear-strength of a fiber-resin interface”, Composite Science Technology, 28, 17-32.
- Miller, J., Harris, W. e Zajac, G. (1993), “Composite interface analysis using voltage contrast XPS”, Surface and Interface Analysis, 20, 977-983.
- Mittal, K. (1995), “Adhesion Measurement of Films and Coatings”, VSP, Utreque, Holanda.
- Monk, J. (1997), “Thermosetting plastics, molding materials and processes”, Addison Wesley Longman, Reino Unido.
- Morgan, R., J. (1985), “Structure- property relations of epoxies used as composite matrices”, Advances in Polymer Science, 72, 1-43.
- Muccio, E. (1997), “Plastic processing technology”, ASM International, EUA.

- Myers, Y. e Norton, J. (1998), “Rapid manufacturing with rapid tooling”, *Prototyping Technology International* 98, 30-34.
- Nardin, M. e Schultz, J. (1993), “Relationship between fibre-matrix adhesion and the interfacial shear strength in polymer-based composites”, *Composite Interfaces*, 1, 177-192.
- Narkis, M., Chen, E. e Pipes, R. (1988), “Review of methods for characterization of interfacial fiber-matrix interactions”, *Polymer Composites*, 9, 245-251.
- Neto, R., Paiva, B. e Paiva, R. (2001), “Obtenção de protótipos metálicos para fundição injectada”, 11º Congresso Nacional de Fundição, Ipanema Park Hotel, Porto.
- Netsch, “Thermal conductivity – TCT-series” (catálogo).
- Netravali, A., Stone, D., Ruolf, S. e Topoleski, T. (1989), “Continuous micro-indenter push-through technique for measuring interfacial shear-strength of fiber composites”, *Composite Science Technology*, 34, 289-303.
- Nevins, J. e Whitney, D. (eds) (1989), “Concurrent design of products and processes”, McGraw-Hill Publ. Co, Nova Iorque.
- Nicolais, L. e Nicodemos, L. (1973), “Strength of particulate composite”, *Polymer Engineering Science*, 13 (6), 469-469.
- Nielsen, L. e Landel, R. (1994), “Mechanical properties of polymers and composites”, Marcel Dekker, Nova Iorque.
- Nordstrom, R. (1996), “Acoust emission characterization of microstructural failure in the single fibre fragmentation test”, EMPA Report No. 235, Zurich/Dubendorf, tese submetida ao Swiss Federal Institute of Technology Surich para o grau de Doctor of Technical Science.
- Nozari, M. e Drago, R. (1970), “Spectral and calorimetric studies of hydrogen bonding with pyrrole”, *Journal of American Chemical Society*, 92 (24), 7086-7097.
- Ohsawa, T., Nakyama, A., Miwa, M. e Hasegawa, A. (1978), “Temperature dependence of the critical fibre length for the glass fibre-reinforced thermosetting resins”, *Journal of Applied Polymer Science*, 22, 3203-3212.
- Owens, D. e Wendt, R. (1969), “Estimation of surface free energy of polymers”, *Journal of Applied Polymer Science*, 13 (8), 1740-1747.
- Padgett, W. J., Durham, S. D. e Mason, A. M. (1995), “Weibull analysis of the strength of carbon fibres using linear and power law models for the length effect”, *Journal of Composite Materials*, 29 (14), 1873-1884.
- Paiva, M. C., Bernardo, C. A. e Edie, D. D. (2001), “A comparative analysis of alternative models to predict the tensile strength of untreated and surface oxidised carbon fibres”, *Carbon*, 39, 1091-1101.
- Parker, W., Jenkins, R., Butler, C. e Abbot, J. (1964), “Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity”, *Journal of Applied Physics*, 32, 1679-1684.

- Pauling, L. C. (1960), “The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals”, Cornell University Press, Nova Iorque.
- Pham, D. T., Dimov, S. e Lacan, F. (1998), “Firm tooling, bridging the gap between hard and soft tooling”, *Prototyping Technology International* 98, 196-203.
- Pham, D. e Dimov, S. (2001), “Rapid manufacturing”, Springer, EUA.
- Pigliacampi, J. (1987), “Organic fibers”, in: Reinhart, T. (Ed.), *Composites*, vol. 1, ASM International, USA, 54-57.
- Plueddemann, E. (1982), “Silane coupling agents”, Plenum Press, Nova Iorque.
- Pocius, A. V. (1997), “Adhesion and Adhesives Technology”, Nova Iorque, Hanser.
- PTE Distribution, “Moldmaking equipment, supplies and related materials” (catálogo).
- Puglisi, J. e Chaudhari, M. (1997), “Epoxies (EP)”, in: Oberholtzer, L. C. (Ed), *Engineering Plastics*, vol. 2, ASM International, 240-241.
- Rao, V. e Drzal, T. (1991), “Review of methods for characterization of interfacial fiber-matrix interactions”, *Polymer Composites*, 12, 48-56.
- Reimann, K. (1998), “Syththetic resins for tooling, prototyping and moulding production”, *Prototyping Technology International '98*, 119-122.
- Reyx D., Costes B., Matejka L. e Dusek, K. (1988), “Spectroscopic characterization of 1,5-diphenyl-3,7-dihydroxy-1,5-diazacyclooctane (8c ring compound) formed in n,n-diglycidylaniline aniline curing systems”, *Polymer Bulletin*, 19 (3), 269-274.
- Riccardi C. C. e Williams R. J. (1986), “A kinetic scheme for an amine-epoxy reaction with simultaneous etherification”, *Journal of Applied Polymer Science*, 32 (2), 3445-3456.
- Rietveld, J. (1997), “Properties considerations”, in: Oberholtzer, L. C. (Ed), *Engineering Plastics*, vol. 2, ASM International, EUA, 48-62.
- Rose, R. M., Shepard, L. A., e Wulff, J. (1966), “The structure and properties of materials, vol. 4, electronic properties”, John Wiley & Sons, EUA.
- Rozenberg, B. A. (1986), “Kinetics, thermodynamics and mechanism of reactions of epoxy oligomers with amines”, *Advances in Polymer Science*, 75, 113-165.
- Sachs, E., Allen, S., Cima, M., Wylonis, E. e Guo, H. (1996), “Production of injection molding tooling with conformal cooling channels using the three dimensional printing process”, *Polymer Engineering and Science*, 40, 1232-1247.
- Schueren, B. e Kruth, J. (1995), “Powder deposition in selective metal sintering”, *Rapid Prototyping Journal*, 1 (3), 23-31.
- Sepe, M. (1998), “Dynamic mechanical analysis for plastics engineering”, *Plastic Design Library*.

Sims, G. e Broughton, W. (2000), “Glass fiber reinforced plastics-properties”, in: Kelly, A. e Zweben, C. (Eds), *Comprehensive Composite Materials*, vol. 2, Polymer Matrix Composites, Elsevier, EUA, 151-197.

Smith, P. (2001), “Using conceptual modellers for business advantage”, *Time-Compression Technologies*, April, 18-24.

Solomon, D., Loft, B. e Swift, J. (1967), “Changes in reactivity of functional groups during polyesterification - a new approach to polymerization in fatty-acid-modified polyesters (alkyd resins)”, *Journal of Applied Polymer Science*, 11 (8), 1593-1602.

Stoner, E. G., (1998), “The effect of shape on the tensile strength of pitch-based carbon fibres”, *Clemson University, USA*, tese de doutoramento.

Tang, L. e Kardos, J. (1997), “A review of methods for improving the interfacial adhesion between carbon fiber and polymer matrix”, *Polymer Composites*, 18 (1), 100-113.

Thomas, C. (1997), “Rapid prototyping, material selection and design”, *ASM Handbook*, EUA, 231-239.

Tong, R. (1988), “Elastomer-modified epoxy resins”, in: May, C. (Ed), *Epoxy resins, Chemistry and Technology*, Marcel Dekkert, Nova Iorque, 551-601.

Tripathi, D., Lopattananon, N. e Jones, F. (1998), “A technological solution to the testing and data reduction of single fibre fragmentation tests”, *Composites, Part A*, 29A, 1099-1109.

Triton Technology, catálogo.

Usmani A. (1997), “Thermoset resins”, in: Oberholtzer, L. C. (Ed), *Engineering Plastics*, vol. 2, ASM International, EUA, 78-89.

Vantico, “Epoxy resins and curing agents”, *Vantico Ltd Publicity (ID: 01223493005)*, 30-45.

Vasconcelos, P., Lino, F. J. e Neto, R. (2001), “Fabrico rápido de ferramentas utilizando resinas carregadas”, *Actas das 1<sup>as</sup> Jornadas Politécnicas de Engenharia*, 14-15 de Novembro, ESTG de Leiria.

Vasconcelos, M. T., Vasconcelos, P., Lino, F. e Neto, R. (2002), “The importance of rapid tooling in product development”, *Advanced Materials Forum I*, 169-172, 169-172.

Vasconcelos, P., Lino, F. e Neto, R. (2001), “O fabrico rápido de ferramentas ao serviço da engenharia concorrente”, *Tecnometal, (Set-Out)*, 17-21.

Vasconcelos, P., Lino, F., Vasconcelos, M. T. e Neto, R. (2002a), “Design and rapid prototyping evolution”, *Actas da RPD 2002 – Rapid Product Development Event: Advanced Solutions and Development integrado na Semana Moldes 2002*, Marinha Grande, (8 a 9 de Outubro).

Vasconcelos, M. T., Vasconcelos, P., Lino, F., Neto, R. (2002b), “The contribution of the new technologies to the 21<sup>st</sup>-century design”, *III Reunión Científica Internacional de Historiadores y Estudiosos del diseño* em ITU, Istambul, (9-12 de Julho).

Verpoest, I. (2000), “Composite performing techniques”, in: Kelly, A. e Zweben, C. (Eds), *Comprehensive Composite Materials, Polymer Matrix Composites*, vol. 2, Elsevier, EUA.

Wacker- Chemie GmbH (1994), “Silicones – compound and properties” (catálogo).

Wagner, H., Gallis, H. e Wiesel, E. (1993), “Study of the interface in kevlar 49-epoxy composites by means of microbond and fragmentation tests - effects of materials and testing variables”, *Journal of Materials Science*, 28 (8), 2238-2244.

Waterbury, M. e Drzal, L. (1991), “On the determination of fibre strengths by in situ fibre strength testing”, *Journal of Composite Technology Research*, 13, 22-28.

Watson, J. (1987), “Glass fibers”, in: Reinhart, T. (Ed), *Composites – vol. 1*, ASM International, EUA, 107-111

Weibull, W. (1951), “A statistical distribution function of wide applicability”, *Journal of Applied Mechanics* 18, 293-295.

Whitney, M. e Browning, C. (1985), “On short-beam shear tests for composite-materials”, *Experimental Mechanics*, 25 (3), 294-300.

Williams, J. (1999), “Rapid tooling for plastics injection moulds, application and decision-maker tools”, TCT Conference’99, Nottingham Royal Moat House, (Outubro).

Willshee, J. (1980), “Comparisons of thermal conductivity methods”, *Proceedings of the British Ceramic Society*, 29, 153-173

Wincklhofer, R. (1985), “Spectra 900 ultra- high strength from polyethylene”, artigo apresentado no State of Art Symposium, Universidade de Clemson, Greenville, SC, (Fevereiro).

Wholers, T. (2003), “Wholers report 2003, rapid prototyping, tooling & manufacturing state of industry, annual worldwide progress report”, Wholers Associates Inc., EUA.

Wunderlich, B. (1976), “Macromolecular Physics, Cristal – Structure – Morphology – Defects”, Academic Press,. Nova Iorque.

Zelenka, J., Ilavský, M., Spacek, V., Stokrová, S., Klaban, J. e Dusek, K. (1991), “Networks based on aromatic glycidylamines: 1. Effect of curing conditions on the crosslinking of N, N, N’, N’ – tetraglycidyl- 4, 4’ – diaminodiphenylmethane with 4, 4’- diaminodiphenylmethane”, *Colloid Polymer Science*, 269, 1013-1020.

Zukas W. X., Macknight W. J. e Schneider N. (1982), “Dynamic mechanical and dielectric-properties of an epoxy-resin during cure”, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 184 (Setembro).

3D Systems (2001), “Sagrada familia, aportaciones tecnológicas de 3d systems al patrimonio de la humanidad”, 3D@work, XII.



## **Capítulo 3**

# **PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**





### 3.1 INTRODUÇÃO

No trabalho experimental foram inicialmente utilizados três sistemas epoxídicos de média e alta temperatura para o estudo de misturas com partículas de alumínio. Posteriormente, fez-se o estudo de compósitos utilizando uma matriz epoxídica de alta temperatura e elevado tempo de utilização (compósito mais ajustado às exigências do processo de injeção de termoplásticos) para a formulação de compósitos simples contendo partículas de alumínio e compósitos híbridos contendo ainda fibras moídas de vidro e carbono.

O trabalho experimental envolveu a caracterização física das partículas de alumínio e respectiva distribuição granulométrica e a sua influência no respectivo empacotamento. No estudo do processamento e caracterização física das resinas epoxídicas carregadas com alumínio e fibras moídas, analisou-se as concentrações e a capacidade máxima de mistura na matriz. O processo de cura, a técnica de processamento, a porosidade, o controlo dimensional e geométrico e o custo constituíram outros parâmetros de análise.

A caracterização mecânica e térmica permitiu avaliar o comportamento destes compósitos visando dar melhor resposta aos requisitos técnicos destes materiais destinados à produção de ferramentas para moldes de injeção. Através da investigação deste binómio de processos/materiais pretendeu-se melhorar as características mecânicas e térmicas, reprodutibilidade, estabilidade dimensional e durabilidade da ferramenta.

Foram ainda propostos modelos semi-empíricos para o módulo elástico dos compósitos obtidos de matriz epoxídica.

Com base nos resultados obtidos nos ensaios, aprofundaram-se as relações entre as propriedades macroestruturais e as microestruturais, tendo sido dado particular relevo ao papel das interfaces. Na verdade, as características mecânicas estão estreitamente relacionadas com a natureza e a qualidade da interface entre a matriz epoxídica e os materiais dispersos. O estudo da interface resina/partículas de alumínio baseou-se na extensão da interface (superfície específica) determinada por metalografia quantitativa e em ensaios de resistência ao corte. O estudo da interface resina/fibras baseou-se na caracterização física e mecânica das fibras (ensaios de tracção de monofilamentos com tratamento estatístico de Weibull) e em ensaios micromecânicos de fragmentação usando o modelo de Kelly Tyson .

A finalizar o estudo experimental, procedeu-se à produção de moldes industriais e à injeção de um termoplástico (poliacetal) numa máquina de produção industrial. A qualidade das peças injectadas foi caracterizada recorrendo a critérios de estabilidade dimensional, acabamento superficial e defeitos de injeção. A qualidade das cavidades moldantes foi avaliada por controlo dimensional, SEM e medição da rugosidade.

Fez-se uma avaliação dos custos associados à produção deste molde em resina compósita, sendo estes comparados com os custos de um molde metálico produzido a partir do mesmo modelo, mas através de outra tecnologia de Rapid Tooling, moldação cerâmica em bloco. Foram ainda apresentados os custos de um molde obtido pelas técnicas convencionais de produção industrial, para se obter uma perspectiva mais abrangente dos custos associados.

## 3.2 MATERIAIS

### 3.2.1 Sistemas epoxídicos

Os três sistemas de resinas de alta temperatura estudados foram designadas pelas letras A, B e C, estando as respectivas características indicadas na tabela 3.1.

**Tabela 3.1** Características técnicas e de processamento das resinas utilizadas.

Sistemas	A Araldite LY5210/Aradur HY2954 (Vantico)	B Epilam 2025 (Axson)	C Biresin VP HTR G36 / L74 (Sika)
Componentes epoxídicos*	<ul style="list-style-type: none"> <li>●TGDDM = N, N, N', N'- tetraglicidil – 4, 4' - diaminodifenilmetano</li> <li>●Éter diglicídico do 1, 4-butanodiol</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>●Oligómeros do bisfenol A -epicloridrina;</li> <li>●Isómeros do éter diglicídico de bisfenol F;</li> <li>●Fenolnovolacs epoxidados</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>●Oligómero bisfenol A - epicloridrina;</li> <li>●Fenolnovolacs epoxidados;</li> <li>●Éter triglicídico do 1,1,1 – Tris (hidroximetil) propano;</li> <li>●Éter diglicídico do 1,6 – hexanodiol;</li> </ul>
Agente de cura ou endurecedor*	●2, 2'-dimetil-4,4'-metilenobis (ciclohexilamina)	<ul style="list-style-type: none"> <li>●3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina</li> <li>●2, 2'-dimetil-4,4'-metilenobis (ciclohexilamina)</li> </ul>	●1,2 – diaminociclohexano
Viscosidade da mistura a 25°C (mPa.s)	700-900 (não carregada)	1200-1600 (não carregada)	6700 (carregada)
ASTM D 1763 – 94	Tipos V / IV	Tipos I / II	Tipos I / II / IV
Razão (resina / endurecedor)	100 / 53	100/28	100/6
Tempo de utilização	7 – 9 h	1 h 5 m	1 – 2 h
Tempo total de cura	65 h	46 h	42 h

\* informações mais detalhadas no Anexo II.

Os sistemas A e B foram adquiridos sem carga metálica, ao contrário do sistema C que se apresenta comercialmente disponível com carga, servindo assim como referência. Os sistemas A e B não carregados são indicados pelo fabricante para a realização de estratificados. Estes sistemas quando misturados com carga metálica podem ser utilizados em vazamentos e enchimentos.

Os sistemas B e C apresentam em comum o facto de conterem diepóxidos baseados em éteres diglicídicos de bisfenol A (DGEBA) curados com aminas. O sistema A é baseado em poliepóxidos baseados em aminas diglicídicas do tipo N, N, N', N'- tetraglicidil – 4, 4'- diaminodifenilmetano (TGDDM). A formulação dos sistemas A e C resulta da combinação de resinas de alta funcionalidade com epóxidos bifuncionais de baixa viscosidade utilizados como diluentes de tipo reactivo. O sistema B baseia-se numa formulação mais convencional que resulta da combinação de oligómeros de bisfenol A e F-epicloridrina [May, 1998; Usmani, 1997], apresentando uma viscosidade mais alta que o sistema A, o que afecta as respectivas capacidades de mistura com cargas metálicas. Comparadas com as resinas não modificadas de bisfenol A, as resinas de bisfenol F apresentam viscosidade mais baixa e número epoxídico e funcionalidade epoxídica média mais elevada, o que confere a estas resinas uma melhor resistência aos solventes. A mistura destes dois tipos de resina evita o fenómeno de cristalização que é comum ocorrer em resinas de baixa viscosidade.

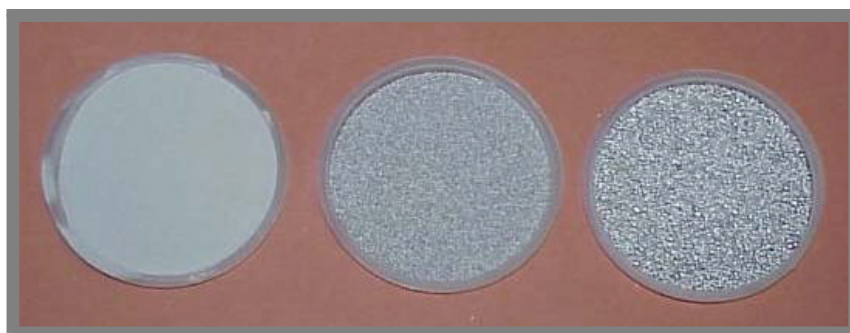
A baixa viscosidade e a consequente boa capacidade molhante do sistema A, assegurando elevadas cargas de aditivos e materiais de reforço, deve-se principalmente ao agente de cura que apresenta uma viscosidade bastante reduzida. O agente de cura é misturado em elevada percentagem, cerca de 50% do peso dos componentes epoxídicos. O elevado tempo “pot life” (tempo de manuseamento da resina antes da etapa de gelificação) deste sistema permite tempos de utilização elevados que asseguram operações de preparação de misturas e técnicas de processamento diversificadas e complexas. O factor determinante que provoca este tempo de utilização elevado reside na natureza do sistema epoxídico e no respectivo processo de cura, caracterizado por uma pronunciada ciclicização a curta distância que origina uma gelificação mais lenta quando comparada com a das redes baseadas em éteres diglicídicos de bisfenol A (DGEBA) [Matejka, 2000].

O sistema A apresenta elevado desempenho, proporcionando um valor de Tg elevado (200°C), uma boa estabilidade à oxidação térmica e resistência à humidade. Além de permitir um amplo tempo de utilização, boa molhabilidade e impregnação, apresenta uma boa reactividade dos grupos epoxídicos, assegurando um bom desempenho a temperaturas elevadas.

Os sistemas A, B e C utilizam poliaminas cicloalifáticas como agentes de cura que se situam, ao nível da reactividade, entre as aminas alifáticas, recomendadas para temperaturas ambiente de cura e tempo de utilização limitado, e as aminas aromáticas, com longos tempos de utilização, excelente resistência química e desempenho a alta temperatura.

### 3.2.2 Cargas metálicas

Como carga metálica foram estudadas, inicialmente, 4 classes de partículas de alumínio, com geometrias e intervalos de distribuição de tamanhos diferentes (figura 3.1) e cujas características principais são apresentadas nas tabela 3.2. As partículas de alumínio, com base no respectivo tamanho, foram classificadas nas classes fina (F), média (M) e grossa (G).



**Figura 3.1** Da esquerda para a direita estão apresentadas as classes de partículas de alumínio fina (F), média (M) e grossa (G).

**Tabela 3.2** Características principais das classes de partículas de alumínio utilizadas.

Partículas de Alumínio	Classe Fina F (F <sub>1</sub> e F <sub>2</sub> ) (Hexcel / Silicem)	Classe Média M (Hexcel / Silicem)	Classe Grossa G-Granalha (Ebalta/Remoldes)
Análise química*	Al-98.7%; Fe-0.87%; Si-0.26%; Mn-0.08%; Ti-0.06%; Cu-0.025%; Zn- 0.02%.		Al 96%; Zn-3.3%; Si-0.33%; Fe-0.19%; Cu-0.1%; Mn-0.01%
Densidade	2.72		
Diâmetro médio**	80 µm	320 µm	1400 µm

\*espectómetro de emissão óptica Spectrolab M

\*\*indicado pelo fabricante (separação por peneiros)

Tratam-se de ligas de alumínio com cerca de 98.7% de alumínio, sendo o elemento de liga com teor mais elevado o ferro, com 0.87%. Os elementos de liga que acompanham o alumínio parecem tratar-se de impurezas, dado que as percentagens não correspondem a ligas normalizadas. As impurezas de ferro, silício e manganés usualmente estão presentes na forma de partículas intermetálicas e aumentam a resistência e a dureza da liga de alumínio.

Na classe fina, utilizaram-se pós com distribuições granulométricas semelhantes, mas com partículas com formas geométricas diferentes (descriptor qualitativo): Classe  $F_1$  – forma esferoidal regular; Classe  $F_2$  – forma esferoidal irregular. A classe  $F_2$  apenas foi utilizada nos compósitos AF2, como se verá mais adiante na tabela 3.4.

### 3.2.3 Fibras moídas

A resistência ao desgaste e a resistência mecânica são parâmetros críticos de duração de um molde para injeção de termoplásticos.

Na área de investigação da tribologia tem sido demonstrado que pequenas quantidades relativas de fibras curtas, designadamente fibras de vidro e de carbono podem aumentar consideravelmente a resistência ao desgaste [Hager e Davis, 1993; Schelling e Kausch, 1993; Tewari e Bijwe, 1993]. Para evitar dificuldades no processamento e grandes reduções nas concentrações de alumínio, foram utilizadas fibras moídas destes dois materiais. A tabela 3.3 mostra as principais características das fibras moídas de vidro e de carbono que foram empregues.

**Tabela 3.3** Características técnicas das fibras moídas estudadas.

Tipo de fibra	Tamanho Médio $l_f/d_f^*$ ( $\mu\text{m}$ )	Revestimento superficial (“Sizing”)	Condutividade térmica média	Preço
<b>Vidro V-PPG 3313 (PPG-EUA)</b>	215/10.8	Acetato de polivinil + silano	1 (W/m <sup>o</sup> K)	6 euros/ Kg
<b>Carbono C-Torayca T300 (Toray-Japão)</b>	63/6.9	1% epoxy	7 (W/m <sup>o</sup> K)	89 euros/ Kg

\*  $l_f/d_f$  – comprimento/ diâmetro das fibras determinados na secção 4.3.2.

### 3.3 DETALHES EXPERIMENTAIS

#### 3.3.1 Designação abreviada geral dos materiais estudados

Como já foi referido, foram produzidos compósitos bifásicos e compósitos trifásicos de matrix epoxídica. Os compósitos bifásicos são designados por duas letras, indicando a primeira o sistema epoxídico matricial (A, B ou C), e segunda as seguintes fases dispersas (tabelas 3.2 e 3.3):

- F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, partículas de alumínio da classe fina (P200);
- G, partículas de alumínio da classe grossa (granalha);
- V, fibras de vidro;
- C, fibras de carbono.

Os compósitos trifásicos ou híbridos são designados por 3 letras, indicando as duas primeiras o sistema epoxídico (A ou B) e a classe de partículas de alumínio (F ou G). A terceira indica o tipo de fibras, vidro (V) ou carbono (C). A exclusão da classe de partículas de alumínio M será explicado na secção seguinte. Utilizam-se ainda as abreviaturas EP e Al para designar genericamente o sistema matricial epoxídico e o alumínio na forma de partículas, respectivamente.

#### 3.3.2 Misturas de partículas de alumínio em compósitos de matriz epoxídica

O termo densidade de empacotamento aplica-se às partículas, quer isoladamente, quer embebidas num meio dispersante ou matricial. No último caso, equivale ao termo fracção volumétrica, quando o material é homogéneo. A designação capacidade de empacotamento refere-se ao limite máximo da densidade de empacotamento para se obter compósitos de boa qualidade, isto é, sem defeitos.

As partículas de alumínio disponíveis comercialmente apresentam-se em diferentes classes, de acordo com a granulometria que exibem. Numa primeira fase, decidiu-se caracterizar estas classes de partículas e analisar o comportamento em mistura. Como se viu na secção 2.2.6.1, a mistura de partículas com diferentes granulometrias permite obter maiores densidades de empacotamento, resultando compósitos com fracções volumétricas elevadas de partículas.



No estudo de empacotamento optou-se por realizar os ensaios de empacotamento em meio líquido, utilizando água para simular as condições de mistura com resinas. Este procedimento deveu-se a razões económicas e à facilidade de obter rapidamente misturas de pequenas quantidades de partículas com dosagem rigorosa, servindo como indicador para a selecção dos teores das misturas de carga metálica em matriz resinosa mais interessantes em termos de densidade de empacotamento.

Os ensaios de empacotamento foram realizados em provetas de 25 ml, utilizando fracções de mistura, partículas metálicas/água de 60/40. No processo de mistura teve-se especial cuidado em reduzir a segregação provocada pela baixa densidade do líquido e as amplas variações de distribuição de partículas. Alguns ensaios foram repetidos, verificando-se uma baixa variabilidade do processo e os resultados mostraram uma boa concordância com os princípios teóricos e os factores que governam os processos de mistura e empacotamento.

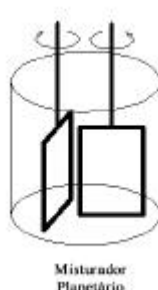
As formulações foram escalonadas em intervalos de 12.5% de percentagem de partículas com as três classes de granulometrias diferentes. Não se fez o estudo exaustivo de misturas e limitou-se, praticamente, a pesquisa ao intervalo de fracções de partículas grossas de 50 a 100%. Como se viu na secção 2.2.6.1, é neste intervalo que se registam densidades de empacotamento máximas. No entanto, cobriu-se uma ampla gama de misturas com o fim de comprovar a fiabilidade do método utilizado. As leituras foram tomadas 2 horas depois do processo de mistura ter terminado para permitir a sedimentação, designadamente, das misturas com teores mais elevados de partículas finas.

No estudo dos compósitos com misturas de resina e alumínio foram apenas utilizadas 2 classes de partículas: F e G, isoladamente ou misturadas em diferentes proporções. A classe M foi excluída por apresentar um processamento difícil (viscosidade e retenção de ar).

A designação “Fracção de partículas grossas”,  $X_G$ , significa a fracção percentual de partículas da classe G relativamente ao total de partículas (classes F e G). As fracções de partículas grossas 0, 50, 75 e 100, estudadas em matriz epoxídica, referem-se a fracções de misturas de partículas grossas-finas de 0-100, 50-50, 75-25 e 100-0, que foram designadas pelas letras F, G1, G2, G3, respectivamente. Nas diferentes misturas de classes de partículas metálicas F e G, a fracção volumétrica de alumínio foi de 50%. Na formulação com uma fracção de partículas grossas igual a 0 (apenas pó fino), a fracção volumétrica de alumínio de referência foi de apenas 41%. Neste último caso a maior área específica das partículas da classe fina limita a concentração máxima de processamento.

Estudou-se a influência de diferentes misturas de partículas e diferentes fracções volumétricas resina/alumínio nas condições de processamento, qualidade do produto obtido, ausência de defeitos, características mecânicas e térmicas. Também foi avaliada a influência da forma geométrica das partículas, comparando partículas das classes  $F_1$  e  $F_2$ , nas características atrás citadas dos compósitos estudados.

O processo de mistura realizou-se com um misturador rotativo (figura 3.2). Para remoção do ar aprisionado durante o processo de mistura foi aplicado um vácuo de cerca 50 Pa. Não se utilizaram bases vibratórias pela dificuldade em obter uma vedação eficiente durante o processo.



**Figura 3.2** Misturador planetário

Baseado nos resultados experimentais relativos ao processamento e cura destes sistemas de base epoxídica, optou-se pelas formulações indicadas na tabela 3.4. Para as formulações das misturas seleccionadas, procurou-se ainda produzir outros compósitos com concentrações de alumínio mais elevadas, para testar os limites de capacidade de empacotamento das resinas.

### 3.3.3 Compósitos reforçados com fibras moídas

A condutividade térmica está estreitamente relacionada com a concentração de partículas de alumínio do compósito. Dado que a adição de fibras moídas diminui a capacidade de carga de alumínio da resina, utilizaram-se apenas baixas concentrações de fibras, 4%, de modo a evitar uma grande redução da condutividade térmica. Nas formulações com fibras moídas, devido à maior dificuldade de mistura,

utilizaram-se apenas fracções volumétricas de alumínio de 38.5%. Na tabela 3.5 estão indicadas as composições dos compósitos híbridos reforçados com fibras de vidro ou carbono.

**Tabela 3.4** Designação abreviada (negrito) e composição volumétrica dos compósitos de matriz epoxídica carregados com partículas de alumínio.

Sistema epoxídico isolado	Compósitos de matriz epoxídica e partículas de alumínio			
	F – Classe fina			
		G – Classe grossa		
	Fracção de mistura de partículas G/F			
	F-0/100 (X <sub>G</sub> = 0)	G1-50/50 (X <sub>G</sub> = 50)	G2-75/25 (X <sub>G</sub> = 75)	G3-100/0 (X <sub>G</sub> = 100)
A EP – 100 %	AF e AF2* EP – 59 % Al – 41 %	AG1 EP – 50 % Al – 50 %	AG2 EP – 50 % Al – 50 %	AG3 EP – 50 % Al – 50 %
B EP – 100 %	BF EP – 59 % Al – 41 %	BG1 EP – 50 % Al – 50 %	BG2 EP – 50 % Al – 50 %	BG3 EP – 50 % Al – 50 %
C EP – 100 %	CF** EP – 66.4 % Al – 33.6 %			

\*AF2 é o único compósito carregado com partículas da classe F<sub>2</sub>. Todos os outros compósitos que contêm partículas de alumínio finas são carregados com partículas da classe F<sub>1</sub>.

\*\*sistema epoxídico pré-carregado.

**Tabela 3.5** Designação abreviada (negrito) e composição volumétrica dos compósitos híbridos de matriz epoxídica carregados com partículas de alumínio e fibras.

Sistema epoxídico isolado	Compósitos híbridos de matriz epoxídica (mistura de partículas de alumínio e fibras)	
	F – Partículas de alumínio da classe fina	
	V – fibras moídas de vidro	C – fibras moídas de carbono
<b>A</b> EP – 100 %	<b>AFV</b> EP – 57.5 % Al – 38.5 % V – 4 %	<b>AFC</b> EP – 57.5 % Al – 38.5 % C – 4 %

Apenas foram adicionadas fibras moídas ao sistema epoxídico A, pois esta resina é a única que apresenta um “pot life” elevado e que constitui uma condição necessária para o processamento destes compósitos. Para a modelação matemática foram também produzidos compósitos simples obtidos com

misturas de resinas com fibras moídas, utilizando-se as abreviaturas indicadas na secção 3.3.1. Como se trata de um estudo lateral, os detalhes das formulações utilizadas são apresentados na secção 4.2.10.

### **3.3.4 Estudo geométrico e granulométrico das partículas de alumínio**

#### **3.3.4.1 Imagens SEM**

Para a determinação da geometria das partículas de alumínio e estimar os processos de fabrico envolvidos na produção das partículas, realizaram-se várias observações em microscopia electrónica de varrimento (SEM) num equipamento Jeol JSM-6301F (USA).

#### **3.3.4.2 Materiologia quantitativa de imagem**

Para o estudo de parâmetros quantitativos de caracterização das classes de partículas, distribuição granulométrica e da área de interface partícula/matriz dos compósitos reforçados com partículas de alumínio, realizou-se uma análise de materiologia quantitativa baseada em imagem por microscopia óptica.

As amostras foram preparadas por técnicas de desbaste e polimento, tendo a análise quantitativa sido realizada, recorrendo a sistemas informáticos baseados no software PAQUI do Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP). Utilizou-se um equipamento de desbaste e polimento semi-automático Planopol 3 e Pedemax 2 (Struers, Dinamarca). As amostras foram desbastadas e rectificadas em diferentes papéis de SiC e, finalmente, polidas com uma suspensão de alumina AP-Paste (Struers) num pano SP-PoliFloc (Struers). Os detalhes destas etapas estão indicados na tabela 3.6.

As formulações com cargas de alumínio da classe fina foram analisadas directamente no equipamento de análise. As formulações com misturas de pós foram estudadas através de fotografias com ampliação reduzida (15x), obtidas num microscópio óptico Olympus M061 (França) do INEGI, dado que o aparelho do CEMUP não tinha objectivas para essa ampliação.

**Tabela 3.6** Detalhes da preparação das amostras para análise materialográfica dos compósitos de base epoxídica.

Processo	Classif. do pano	Abrasivo	Tam. grão	Lubrificante	Rotação (rpm)	Força (N)	Tempo (min.)
Rectificação	-	SiC	320	Água	150	120	2
	-	SiC	500	Água	150	120	3
	-	SiC	1000	Água	150	120	3
Polimento	SP-PoliFloc	Susp. de Alumina	≤9 µm	-	150	120	2

A terminologia usada para a caracterização das classes de partículas tem o seguinte significado:

- Factor de forma é a razão entre a maior e a menor dimensão da partícula;
- Esfericidade, *Esf*, é dada pela expressão:

$$Esf = 4 \cdot \pi \cdot S / P_e^2 \quad (3.1)$$

em que:

*S* – área da partícula

*P<sub>e</sub>* – perímetro da partícula;

Diâmetro Equivalente, *φ<sub>eq</sub>*, é o diâmetro que a partícula exibiria se fosse reduzida à forma esférica..

$$\phi_{eq} = 2 \cdot \sqrt{\frac{S}{\pi}} \quad (3.2)$$

A análise quantitativa de imagem permite ainda estimar a distribuição granulométrica através de métodos matemáticos específicos. A reconstrução do histograma de distribuição de partículas esféricas a partir do histograma de secções planas pode ser obtida de forma aleatória, segundo o método de Saltykov, melhorado por Cruz-Orive [Weibel, 1980]. Este método consiste nas seguintes etapas:

1. Obter o histograma de distribuição das secções circulares observadas nos cortes planos *N<sub>A</sub>(i)* (expresso em n° de secções por unidade de superfície) classificadas, de acordo com o diâmetro, em *m*

*classes* (os dados no Anexo 8.2 permitem ir até  $m \leq 15$ ), por ordem crescente de diâmetro.  $N_A(i)$  representa o número de secções (por unidade de superfície) com diâmetro compreendido entre  $d_{i-1}$  e  $d_i$ , atribuídas para análise estatística ao ponto médio do intervalo, correspondente ao diâmetro  $d_{i-1/2}$  (com  $i$  de 1 a  $m$ ).

Sendo  $D_{max}$ , o diâmetro da secção máxima de toda a amostra, a amplitude para cada classe é dada por  $d$ :

$$d = D_{max}/m \quad (3.3)$$

2. Calcular o histograma de distribuição das esferas  $N_V(j)$  (distribuídas em  $m$  classes, como  $N_A(i)$ ) utilizando os coeficientes da tabela do Anexo 8.2 e segundo a fórmula:

$$N_V(j) = \frac{1}{d} \cdot \sum_{i=j}^m K_{ij} \cdot N_A(i) \quad (3.4)$$

em que:

$N_V(j)$  - número de esferas (por unidade de volume) com diâmetro compreendido entre  $d_{j-1}$  e  $d_j$ , atribuídas para análise estatística ao ponto médio do intervalo, correspondente ao diâmetro  $d_{j-1/2}$  (com  $j$  de 1 a  $m$ ).

O número total de esferas será:

$$N_V = \sum_{j=1}^m N_V(j) \quad (3.5)$$

Este método permitiu o cálculo da distribuição de partículas esféricas por classes  $N_V(i)$  (número por unidade de volume), a partir da distribuição  $N_A(i)$  (número de secções por unidade de superfície).

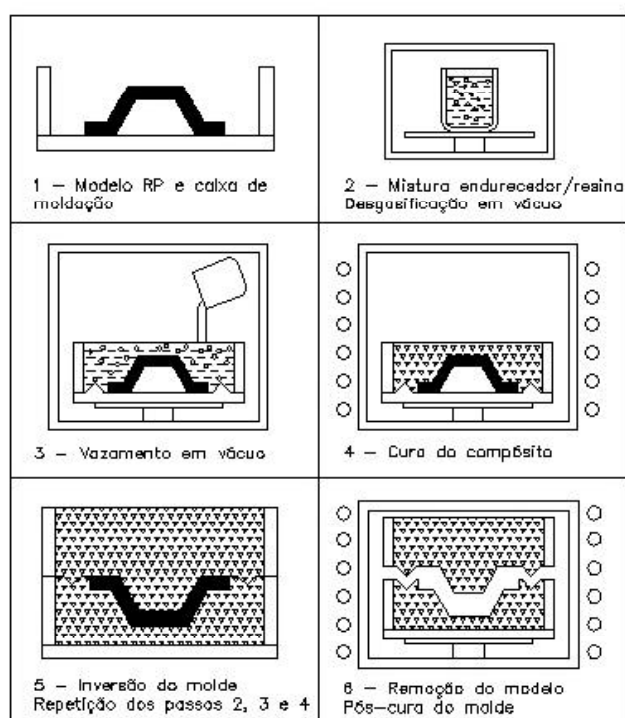
Foi calculada ainda a distribuição em massa de partículas, multiplicando o número de partículas pelo respectivo volume em cada classe. Foi assim possível traçar os gráficos de distribuição em percentagem da massa incremental e acumulada, para as duas classes de partículas de alumínio  $F_1$  e  $F_2$ .

### 3.3.4.3 Análise por dispersão de raios X

Para a determinação directa da distribuição granulométrica em massa das partículas de alumínio das classes finas  $F_1$  e  $F_2$ , utilizou-se um analisador de tamanhos de partículas por dispersão de raios X, SediGraph 5100 V3.2 (Micromeritics Instr. Corp., USA), que funciona na gama de 0.1 a 300  $\mu\text{m}$ . Esta análise serviu para confrontar os resultados de análise granulométrica obtida por metalografia quantitativa baseada em tratamento de imagem com os resultados da análise por dispersão de raios X.

### 3.3.5 Técnica e parâmetros de processamento dos compósitos de matriz epoxídica

O estudo foi realizado preferencialmente em compósitos tendo por matriz o sistema epoxídico A, devido ao seu bom comportamento a altas temperaturas. Nestes compósitos procurou-se otimizar a técnica de processamento e analisar outros parâmetros como o ciclo de cura, o patamar à temperatura máxima de pós-cura, o uso de anti-espuma, a porosidade e custos.



**Figura 3.3** Etapas do processamento usado na produção de moldes em resinas compósitas.

O processamento típico de resinas compósitas para o fabrico de moldes, envolve as seguintes etapas (ver figura 3.3):

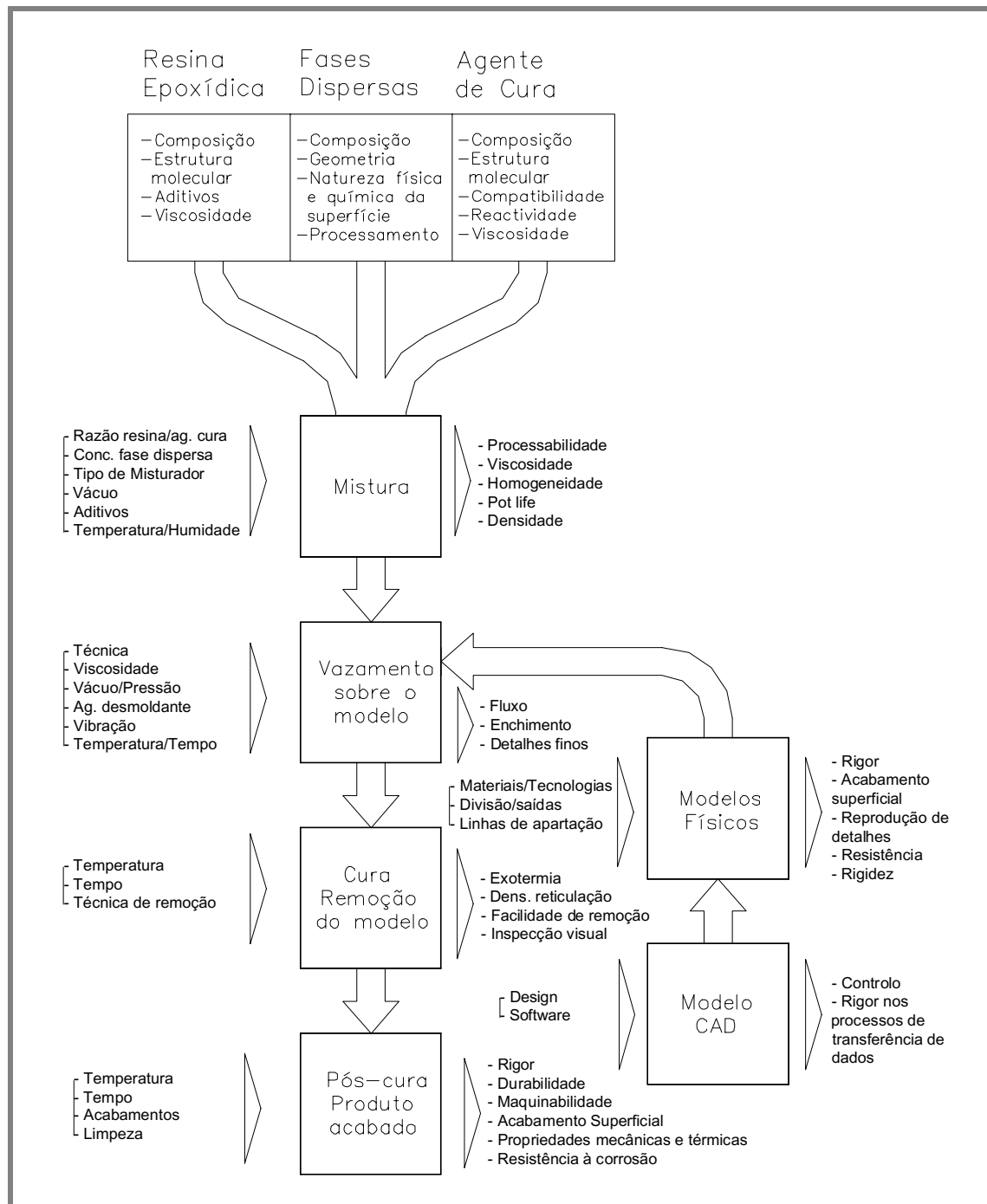
- 1º Colocação do modelo na caixa de moldação;
- 2º Mistura dos componentes do sistema epoxídico e adição e mistura das fases dispersas com desgasificação em vácuo;
- 3º Vazamento em vácuo da mistura sobre o modelo, preferencialmente;
- 4º Cura do compósito a baixa temperatura;
- 5º Desmoldação, inversão da meia-moldação e repetição dos passos 2, 3 e 4;
- 6º Remoção do modelo e pós-cura a alta temperatura (200°C).

A aplicação de vácuo fica dependente do molde não exceder a capacidade volumétrica máxima da câmara de vácuo. O uso de agentes desmoldantes é necessário quando se utilizam resinas epoxídicas, sendo a sua aplicação menos crítica quando o modelo ou molde são em silicone. Em geral, estes produtos devem ser aplicados com o fim de facilitar a desmoldação e proteger o silicone.

Na figura 3.4 apresenta-se um diagrama geral que inclui muitas das variáveis que podem influenciar o processamento destes compósitos.

Foi estimada a capacidade de empacotamento das misturas de diferentes classes de alumínio na matriz epoxídica, quantificada através da fracção volumétrica de partículas, em função da facilidade de processamento e qualidade do material após cura.





(TA – temperatura ambiente)

**Figura 3.4** Factores determinantes no estudo e processamento de resinas com cargas metálicas destinadas ao fabrico de ferramentas.

### 3.3.5.1 Ciclo térmico de cura. Ensaio de DSC

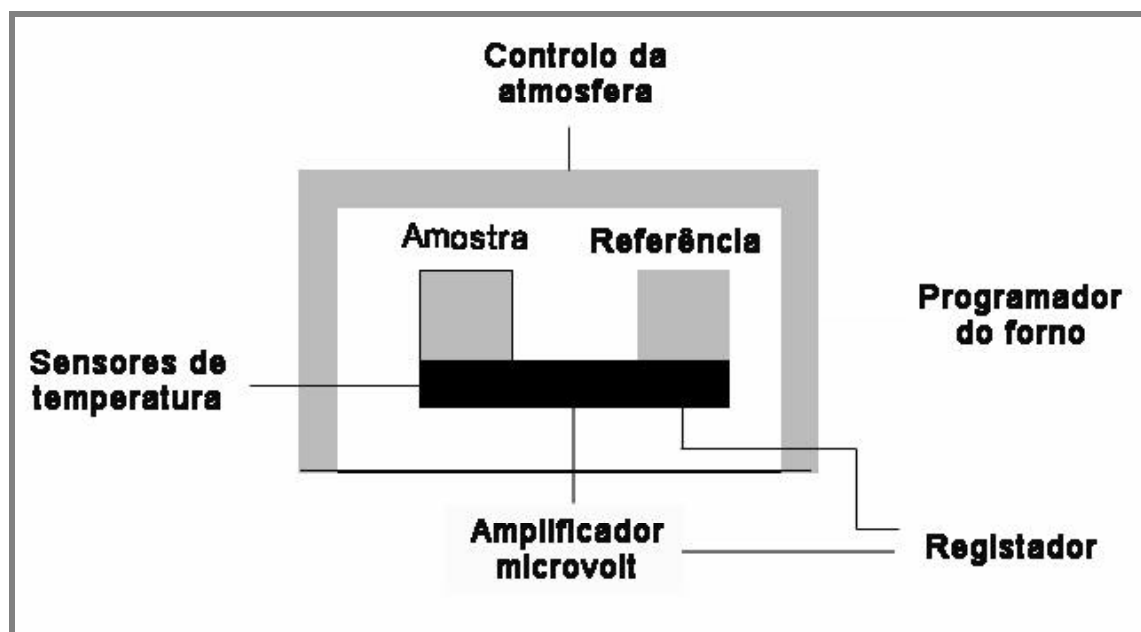
Os ciclos térmicos de cura usados para fins de análise comparativa do comportamento dos compósitos foram os indicados pelos fabricantes (tabela 3.7).

**Tabela 3.7** Ciclos térmicos recomendados pelos fabricantes para cura dos materiais baseados nos sistemas epoxídicos A, B e C. São indicadas as rampas de aquecimento e os patamares a temperatura constante dos ciclos de cura.

<b>Materiais de base epoxídica</b>	<b>Tempo/Temperatura de cura</b>	<b>Tempo/Temperatura de Pós-cura</b>
<b>A</b>	Patamar: 14 h/ 40°C	Rampa: 3 h/20-200°C Patamar: 1.5 h/200°C
<b>B</b>	Patamar: 24 h/ TA	Patamar: 2 h/40°C ; 2 h/60°C ; 2 h/80°C ; 2 h/100°C ; 3 h/120°C
<b>AF</b> <b>AFV</b> <b>AFC</b>	Patamar: 48 h/ RT; 14 h/ 40°C	Rampa: 3 h/20-200°C Patamar: 1.5 h/200°C
<b>BF</b>	Patamar: 24 h/ TA	Patamar: 4 h/40°C ; 4 h/60°C ; 4 h/80°C ; 4 h/100°C ; 6 h/120°C
<b>CF</b>	Patamar: 24 h/ TA      3 h/ 60°C	Rampa: 12 h/20-140°C Patamar: 3h/ 140°C

A análise por calorimetria de varrimento diferencial (DSC) consiste em fornecer um fluxo de calor à amostra, sendo este monitorizado em função do tempo ou temperatura da amostra num ambiente específico que é programado.

A figura 3.5 mostra o princípio em que se baseia este ensaio que, através da medida da diferença de fluxo de calor entre a amostra e o material de referência, durante um ciclo térmico, permite medir temperaturas e entalpias de transformação e transição que ocorrem na amostra.



**Figura 3.5** Representação esquemática de um sistema de DSC.

O fluxo de calor,  $dQ/dt$ , durante um ensaio de DSC é decomposto em duas componentes [Parker, 2000]:

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \beta + f(T, t) \quad (3.6)$$

em que:

$C_p$  - capacidade calorífica;

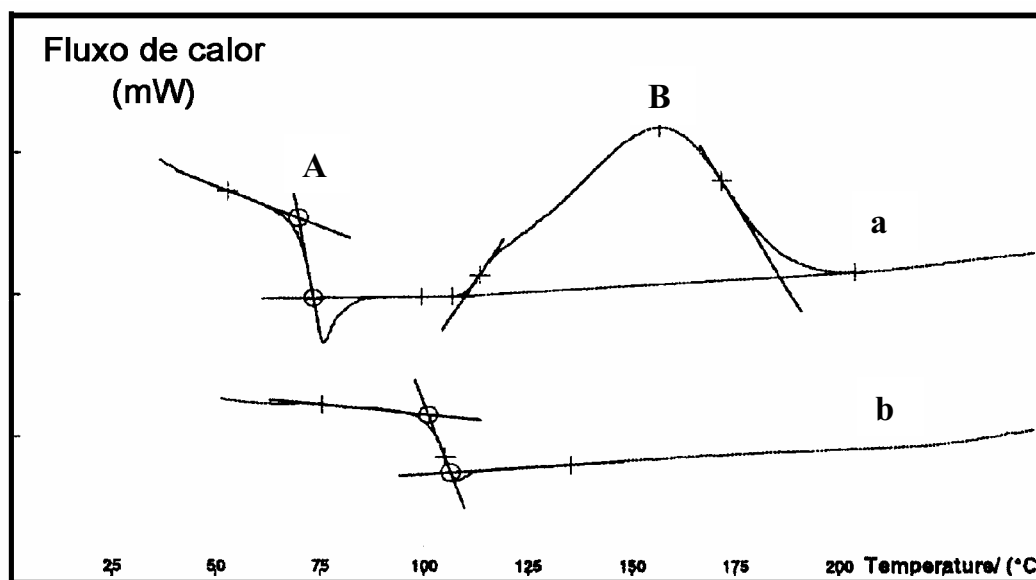
$\beta$  - velocidade de aquecimento;

$f(T, t)$  - fluxo de calor irreversível dos processos cinéticos, os quais estão dependentes do tempo ou da temperatura.

O primeiro componente ( $C_p \beta$ ) refere-se ao fluxo de calor reversível provocado pela mudança de temperatura e depende da capacidade calorífica e velocidade de aquecimento. A função  $f(T, t)$  corresponde ao fluxo de calor irreversível derivado de processos cinéticos, como já foi referido.

A figura 3.6 representa o fluxograma DSC típico de uma resina epoxídica sujeita a um ciclo térmico de 25 a 250°C com uma taxa de aquecimento de 10°C /min.. A curva **a** representa o sistema epoxídico

durante o ciclo de cura, estando perfeitamente definidas a transição vítrea (ponto A) e a exotérmica de reticulação (ponto B). A curva **b** representa o mesmo sistema epoxídico sujeito ao mesmo ciclo térmico, em que só está presente a transição vítrea. O pico exotérmico desapareceu porque a resina está completamente curada.



**Figura 3.6** Fluxogramas DSC de uma resina epoxídica. A curva **a** representa o sistema epoxídico durante um ciclo de cura e a curva **b** representa o mesmo sistema epoxídico sujeito a um segundo ciclo térmico idêntico ao primeiro.

A cura da resina representa a etapa mais demorada do processo de fabricação de um molde protótipo (ver tabela 3.7). Como o fabricante do sistema epoxídico A propõe outros esquemas de cura mais rápidos, fez-se uma análise DSC de duas amostras desta resina, sendo uma curada através do ciclo típico (cura lenta) e a outra por um ciclo de cura rápido. Este ensaio permitiu comparar a extensão do processo de cura dos compósitos AF, tendo-se utilizado um calorímetro de varrimento diferencial DSC141 (Setaram, França). As amostras foram aquecidas a uma velocidade de 10° C/minuto até uma temperatura de 275°C. Os ciclos de cura analisados em DSC aplicado no material curado (A) foram:

- Cura rápida – 2 h a 160°C + 4 h a 180°C;
- Cura lenta (recomendada) – 14 h a 40°C + 3 h de TA a 200°C + 1.5 h a 200°C.

### 3.3.5.2 Agente anti-espuma

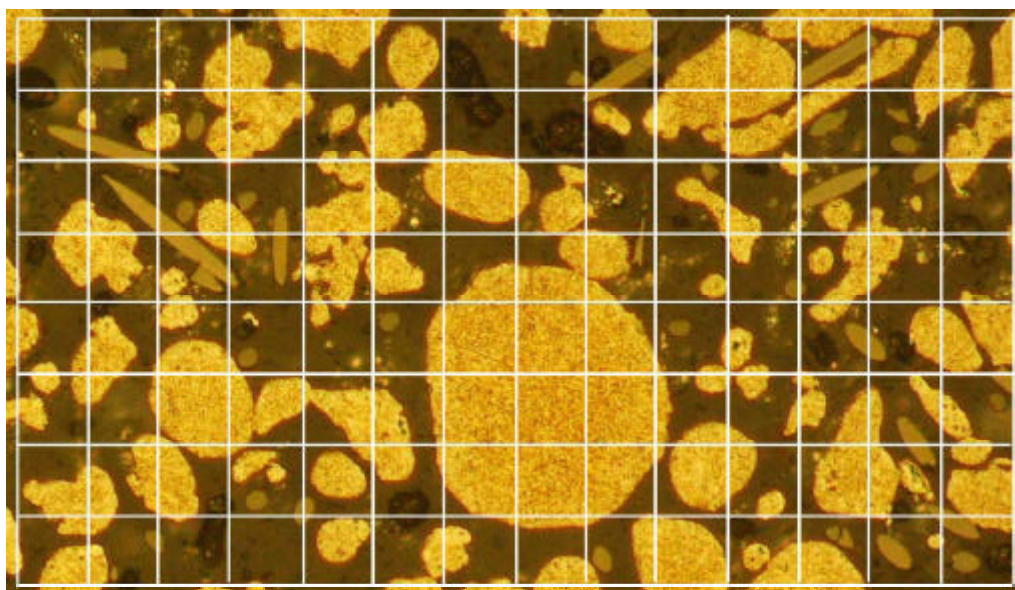
Para análise do efeito sobre a porosidade e o comportamento mecânico dos respectivos compósitos, adicionou-se ainda ao sistema epoxídico carregado com alumínio, um agente anti-espuma BYK-036 (Byk Chemie, Alemanha) constituído por uma mistura de componentes hidrofóbicos e parafinas de base de óleo mineral.

### 3.3.5.3 Porosidade

Para quantificar a porosidade existente nos materiais estudados, processados em idênticas condições, foi necessário usar o método de análise pontual. Não foi possível utilizar o método de análise de imagem que consiste na digitalização de imagens obtidas no microscópio através de câmara de vídeo e tratamento posterior num programa informático (análise em imagem binária através de um histograma de níveis de cinzentos). Este último método mostrou-se inadequado, pois não havia contraste suficiente nas imagens digitalizadas de algumas das amostras.

O método de análise pontual consiste em sobrepor uma rede de pontos – grelha – sobre vários campos aleatórios da amostra, e contar o número de pontos da grelha que caem dentro da fase a medir (neste caso, poros). A fracção volumétrica da fase a medir é definida como o cociente entre o número de pontos que caem nessa fase e o número total de pontos.

Utilizaram-se imagens digitalizadas em computador e tratadas no programa Photoshop. Sobre cada imagem foi sobreposta uma grelha virtual de malha quadrada com 25  $\mu\text{m}$  de lado e a ampliação foi escolhida de modo a permitir uma observação clara e cómoda. Foram medidos cerca de 32 campos em cada material, contendo cada campo 135 pontos (figura 3.7).



**Figura 3.7** Tipo de grelha utilizada para determinação da porosidade pelo método de análise pontual. Os poros vêm assinalados por manchas de cor preta.

No microscópio foi utilizada a mesma ampliação e iluminação. O tratamento da imagem no Photoshop foi feito sob as mesmas condições de brilho e contraste. Foram analisados os compósitos carregados com alumínio e os compósitos híbridos. Em relação aos primeiros, após uma desgasificação prévia, foram aplicados para análise comparativa da porosidade, os três processos de vazamento seguintes:

- Vazamento à pressão ambiente (V1);
- Vazamento à pressão ambiente, seguido de nova desgasificação (V2);
- Vazamento em vácuo (V3).

Os compósitos AF foram processados pelos três métodos. Os compósitos híbridos foram obtidos apenas pelo método V3 (devido à maior dificuldade de processamento) e o tempo de desgasificação para realizar o vazamento em vácuo foi igual ao tempo da desgasificação final realizada no método V2.

### 3.3.5.4 Custos

Foi realizada uma análise de custos para verificação da influência das cargas de alumínio no preço total dos materiais utilizados nos compósitos (ver secção 4.1.11).

### 3.3.6 Controlo dimensional e geométrico

O processo de cura produz contracções e empenos que podem ultrapassar os limites dimensionais e geométricos admissíveis para o molde. Os empenos derivam da contracção não ser homogénea nem simultânea em toda a massa do material, originando tensões internas que podem motivar a rejeição do molde durante o controlo dimensional e geométrico. Deve acrescentar-se, ainda, o facto de que quanto mais alta a temperatura de cura, maior é a probabilidade de se criarem tensões residuais e, consequentemente, contracções e distorções de origem térmica.

Os provetes para a determinação da contracção linear durante o processo de cura foram executados com as dimensões  $214 \times 25 \times 15 \text{ mm}^3$ . Os sistemas compósitos foram vazados em moldes rígidos constituídos por perfis de latão, de secção quadrada, maquinados e fixados numa chapa de alumínio. Antes do vazamento, determinou-se o comprimento de cada material numa máquina de medição por coordenadas Mitutoyo BX303 (Japão) através do programa Geopak. Após a cura dos provetes, estes foram novamente submetidos ao mesmo controlo dimensional para a determinação da contracção linear.

A tendência para o empenamento foi avaliada através de erro de planeza. Este foi medido em placas vazadas em moldes planos com as dimensões de  $200 \times 150 \times 7 \text{ mm}^3$ . A área de medida foi de  $150 \times 100 \text{ mm}^2$ . As medições foram realizadas na referida máquina de medição por coordenadas.

#### 3.3.6.1 Método do plano dos mínimos quadrados

O erro de planeza foi determinado recorrendo ao método do plano dos mínimos quadrados [Norma NF E 10-102, 1988]. Se  $x_i$ ,  $y_i$ ,  $z_i$ , forem as coordenadas dos pontos  $i$  de medida de uma superfície em que se procura o desvio de planeza em relação a um certo referencial de medida, demonstra-se que o plano dos mínimos quadrados passa pelo ponto O de coordenadas:

$$\underline{X} = \Sigma x_i/n \quad , \quad \underline{Y} = \Sigma y_i/n \quad , \quad \underline{Z} = \Sigma z_i/n \quad (3.7)$$

Se O for considerado como origem das coordenadas, obtém-se que:

$$x_i = X_i - \underline{X} \quad , \quad y_i = Y_i - \underline{Y} \quad , \quad z_i = Z_i - \underline{Z} \quad (3.8)$$

A equação do plano neste traçado é do tipo:

$$z = Ax + By \quad (3.9)$$

Se a medida dos desvios é efectuada segundo z, pois z é a única variável de tipo aleatório, tem-se:

$$A = \frac{\sum y_i^2 \sum z_i x_i - \sum x_i y_i \sum z_i y_i}{\sum x_i^2 \sum y_i^2 - (\sum x_i y_i)^2} \quad (3.10)$$

e

$$B = \frac{\sum x_i^2 \sum z_i y_i - \sum x_i y_i \sum z_i x_i}{\sum x_i^2 \sum y_i^2 - (\sum x_i y_i)^2} \quad (3.11)$$

Os desvios entre os pontos medidos e o plano dos mínimos quadrados são do tipo:

$$e_i = z_i - Ax_i - By_i \quad (3.12)$$

O desvio de planeza é determinado através da diferença entre o desvio positivo e o desvio negativo máximos:

$$\varepsilon = e_i^+_{\max} - e_i^-_{\max} \quad (3.13)$$

### 3.3.7 Ensaios mecânicos

O comportamento mecânico e térmico dos compósitos estudados foi avaliado em função dos seguintes parâmetros:



- Natureza do componente epoxídico;
- Classe de partículas de alumínio (F e G) e misturas de diferentes classes (F+G);
- Geometria de duas classes de partículas de alumínio ( $F_1$  e  $F_2$ );
- Fracção volumétrica de partículas de alumínio (F);
- Natureza das fibras de reforço (vidro, V, e carbono, C).

### 3.3.7.1 Ensaios de flexão

Os ensaios de flexão foram usados para caracterizar extensivamente os compósitos estudados, não só devido à sua facilidade de realização, mas também, por serem adequados para o ensaio de materiais de fragilidade elevada.

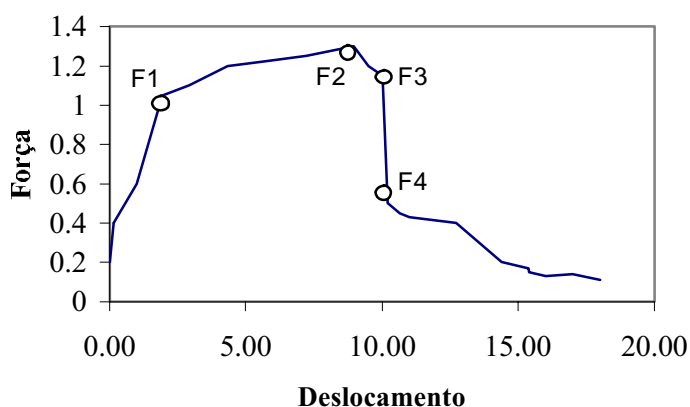
Os provetes para o ensaio de flexão foram vazados com uma secção em bruto de  $13 \times 8 \text{ mm}^2$  (largura x espessura) e um comprimento de 200 mm, em sistemas de moldagem construídos para esse efeito. Após a cura recomendada pelo fabricante, procedeu-se à sua desmoldagem, sendo em seguida iniciado o tratamento térmico de pós-cura. As superfícies foram polidas com papel abrasivo SiC 320, de modo a obter-se dimensões normalizadas e simultaneamente eliminar irregularidades e outros defeitos superficiais. As normas de referência dos ensaios de resistência à flexão foram a ASTM D790-97, D5941-96 e D618-00. Os ensaios à flexão foram realizados em 3 pontos, numa máquina de ensaios Instron 4208 (USA) utilizando uma célula de carga de 5 kN, uma distância entre apoios de 180 mm e uma velocidade de carga de 2 mm/min. Por cada material foram ensaiados 10 provetes.

### 3.3.7.2 Ensaios de resistência ao impacto Charpy

A resistência ao impacto Charpy foi determinada numa máquina de pêndulo H.20 (Tensometer Ltd, Croydon, Reino Unido) com pesos entre 0.14 N (1/32 lb) e 9.07 N (2 lb). Os ensaios estão normalizados segundo a norma ISO 179-2000 e não foi utilizado entalhe. Os provetes foram vazados

em moldes e polidos com papel abrasivo SiC 320. Foram testados 10 provetes de cada material com as dimensões de 50x6x4 mm<sup>3</sup> (comprimento x largura x espessura).

A utilização de equipamentos electrónicos associados aos ensaios Charpy permite monitorizar a resposta carga/tempo durante a deformação e fractura dos provetes de ensaio. A figura 3.8 mostra algumas características que podem aumentar a informação fornecida pelo ensaio [ESIS, 1994].



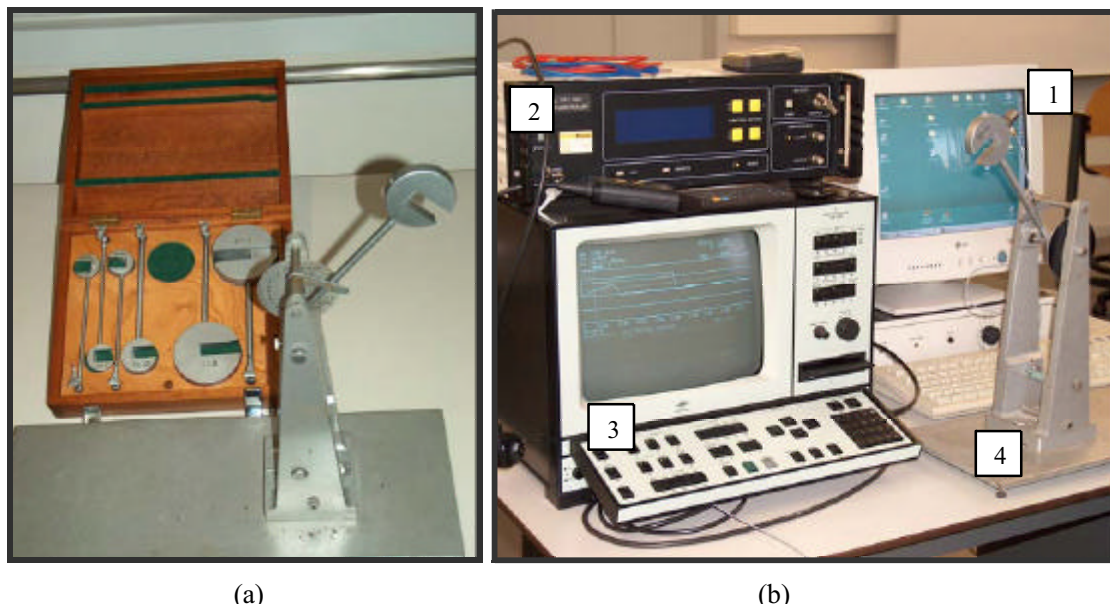
**Figura 3.8** Registo carga/deslocamento em que são assinalados pontos característicos: F1, início de deformação plástica; F2, carga máxima; F3, início de propagação de fenda instável; F4, fim de propagação de fenda instável.

O desempenho mecânico sob cargas estáticas e dinâmicas condiciona a durabilidade dos moldes. Neste contexto, foi analisado o comportamento ao impacto destes materiais, visando conhecer e compreender o efeito produzido pela adição de alumínio e fibras na matriz epoxídica. Os testes de impacto instrumentado ampliam substancialmente a informação obtida e, no presente estudo, permitem, designadamente, diferenciar o comportamento dos compósitos reforçados com fibras, que é indistinguível quando comparado através dos testes Charpy não instrumentados.

Nos ensaios de impacto instrumentados utilizou-se o mesmo pêndulo de 2.3 N (1/2 libra) em todos os ensaios, para se obter as melhores condições para análise comparativa [Liaw, 2000]. Os materiais submetidos aos testes instrumentados foram os seguintes: A, B, AF, BF, AFV e AFC, sendo realizados três ensaios por cada tipo de material.

Para os ensaios instrumentado foram associados à máquina Charpy (figura 3.9a), os seguintes equipamentos (figura 3.9b):

- Analisador dinâmico de sinal (Bruel & Kjaer 2035, Dinamarca);
- Acelerómetro piezoeléctrico com sensibilidade de  $1.008 \text{ pC/m.s}^{-2}$  (Bruel & Kjaer 4371, Dinamarca).



**Figura 3.9** Fotografia do equipamento utilizado nos ensaios de impacto Charpy instrumentado: (a) Sistema de pêndulo e respectivos pesos; (b) Equipamento electrónico necessário para monitorizar o ensaio instrumentado. 1-acelerómetro piezoeléctrico; 2-analisador dinâmico de sinal; 3-monitor de video; 4-equipamento Charpy.

O gráfico inicial aceleração/tempo foi convertido por integração num gráfico velocidade/tempo e deslocamento/tempo, o que permitiu realizar o traçado final força/deslocamento (ver figura 3.8) e ainda estimar a energia absorvida. A área sob a curva deslocamento/ força está associada à energia absorvida. Esta força é convertida em energia usando a segunda lei de Newton. O decréscimo da velocidade durante o processo de deformação e fractura é proporcional à carga instantânea na amostra em qualquer instante.

### 3.3.7.3 Ensaios de desgaste

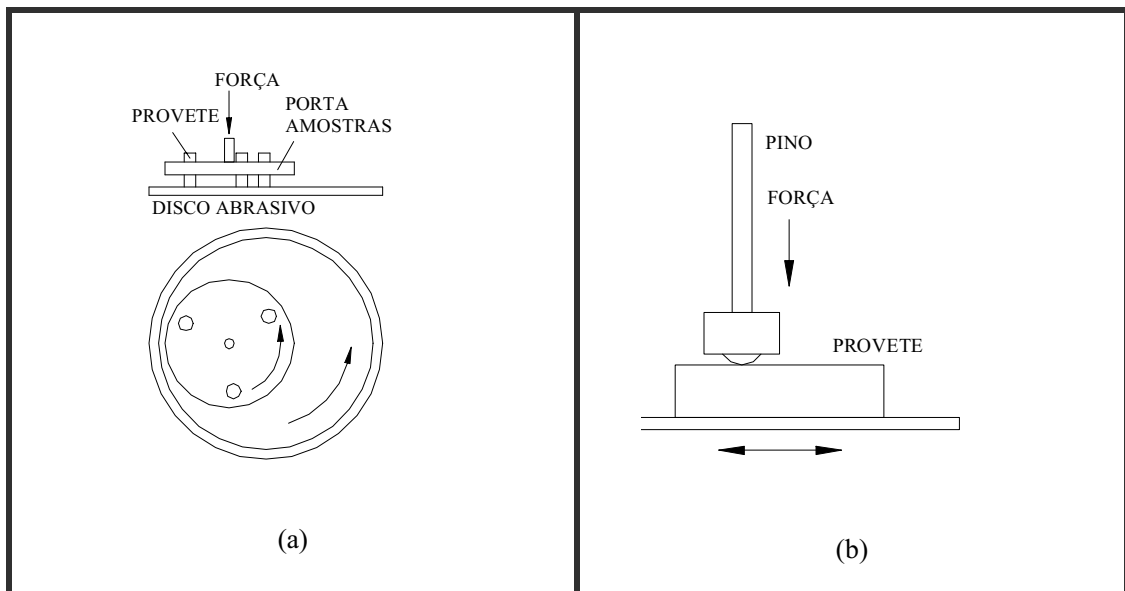
As cargas metálicas permitem melhorar substancialmente a condutividade térmica das resinas. Neste trabalho foi possível demonstrar que pequenas concentrações de fibra moída permitem também

umentar significativamente a resistência ao desgaste, com pequeno prejuízo da facilidade de processamento e da concentração de alumínio. Como a condutividade térmica e a resistência ao desgaste são parâmetros críticos para a durabilidade de um molde, a fabricação de moldes nestes materiais parece ser uma alternativa para tornar estas tecnologias mais competitivas.

Dada a dificuldade em simular os mecanismos de desgaste erosivo a que um molde de injeção está submetido, procurou-se fazer ensaios mais acessíveis que, embora não reproduzam as condições de processamento, permitem dar uma ideia qualitativa da resistência ao desgaste e da integridade dos compósitos em estudo, à temperatura ambiente e a temperaturas típicas de injeção de termoplásticos (o ensaio a alta temperatura foi realizado a 160°C).

Aplicando diferentes configurações de ensaios aos mesmos materiais, é possível caracterizar mais rigorosamente o seu comportamento mecânico e compreender melhor as respectivas diferenças sob diferentes condições. Para uma mais completa caracterização do desgaste foram aplicados dois tipos de testes (ver figura 3.10):

- Microabrasão por Polimento Metalográfico [Hawk, 2000; Yamamoto et al., 1994];
- Tribómetro alternativo [Schelling e Kausch, 1993].



**Figura 3.10** Esquemas dos ensaios de desgaste abrasivo que foram utilizados (a) Microabrasão por Polimento Metalográfico; (b) tribómetro pino-disco alternativo.

### Ensaio abrasivo (Microabrasão por Polimento Metalográfico)

O teste de Microabrasão por Polimento Metalográfico permite avaliar a resistência ao desgaste abrasivo de um provete prismático rectangular que é desgastado com um papel abrasivo de SiC. Este teste foi aplicado extensivamente para avaliar, em idênticas condições experimentais, a resistência ao desgaste dos sistemas epoxídicos A e B isolados, AF, BF, CF, AG2 e BG2 e os compósitos híbridos AFV e AFC. Foi apenas determinada a taxa específica de desgaste à temperatura ambiente. Estes ensaios não tiveram o mesmo desenvolvimento, em termos de resultados, que os testes realizados no tribómetro alternativo e serviram apenas como referência e complemento da informação obtida nestes últimos.

No teste de Microabrasão por Polimento Metalográfico, os provetes foram cortados em prismas rectangulares com a secção 10x10 mm<sup>2</sup>. A preparação da superfície envolveu as seguintes etapas de preparação da superfície:

- Desbaste com papel de SiC P320 até obter a planeza da superfície;
- Polimento com papel de SiC P800 durante 1.5 minutos;
- Polimento com papel de SiC P1200 durante 1.5 minutos.

Antes do início do ensaio as superfícies foram limpas com álcool e pesadas numa balança de laboratório. Os três provetes ficaram separados entre si 120° no porta-amstras. Utilizou-se um aparelho de preparação de amostras Struers Planopol-3 (Struers, USA) (figura 3.11), tendo sido aplicada uma força de contacto constante de 60 N, durante 2 minutos. A velocidade média da amostra relativamente ao disco abrasivo (papel de SiC P320) foi calculada, 202.5 m/min. O desgaste foi calculado pesando a amostra depois do teste, sendo a taxa de desgaste específico,  $W_s$ , dada pela seguinte fórmula:

$$W_s = \Delta m / l p F \quad (3.14)$$

em que:

$\Delta m$  - perda de massa;

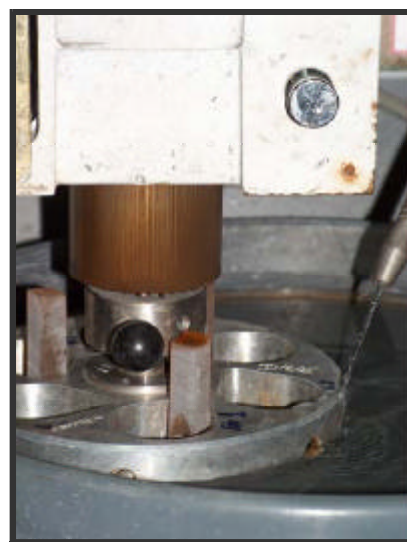
$l$  - distância de escorregamento;

$\rho$  - densidade da amostra;

$F$  - força normal.



(a)



(b)

**Figura 3.11** Equipamento para o ensaio de Microabrasão por Polimento Metalográfico em que foi usado um aparelho de preparação de amostras Struers Planopol: (a) aspecto geral do equipamento; (b) detalhe da colocação das amostras.

### Ensaio no tribómetro alternativo

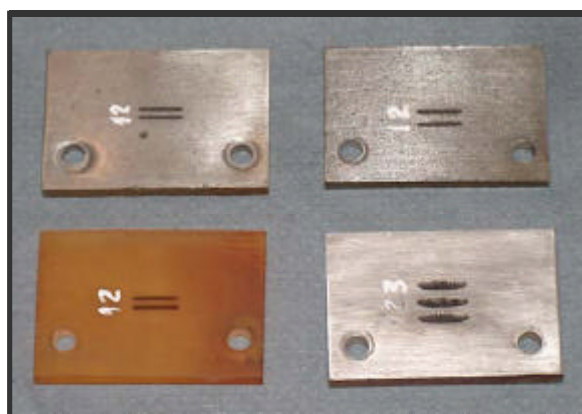
No ensaio do tribómetro alternativo, uma superfície plana do material da amostra é desgastada por uma esfera de aço polida, permitindo avaliar o atrito de escorregamento e o desgaste a alta pressão, dando informação acerca da integridade do material nessas condições. Este teste foi apenas aplicado aos materiais com características de aplicação mais interessantes, o sistema epoxídico A isolado e os compósitos AF, AFV e AFC. Focou-se a atenção no papel das partículas e fibras no comportamento ao atrito e desgaste à temperatura ambiente e a 160°C. A configuração utilizada no ensaio alternativo evita o fenómeno de modificação da topografia causada por transferência do polímero, conservando assim a natureza do contacto metal-polímero quase inalterada durante todo o ensaio.

Por cada material foram realizados 6 ciclos de desgaste, para se obterem valores médios representativos.

Para a determinação do efeito da temperatura no atrito e desgaste dos materiais, foram realizados 3 ensaios a seco, à temperatura de 160°, por cada tipo de material. O aparelho de ensaio foi um tribómetro pino sobre disco Cameron Plint TE67 (Budenberg, UK), na versão de movimento alternativo (figura 3.12).



(a)



(b)

**Figura 3.12** (a) Tribómetro de pino e disco montado com sistema alternativo e controlador de temperatura de ensaio; (b) Provetes utilizadas nos ensaios de desgaste.

Utilizaram-se as seguintes condições de teste:

- Pino - esfera de aço (FAG, KU.9,525-DIN 5401) polida de diâmetro de 9.5 mm;
- Amostra - Placa rectangular (figura 3.12b);
- Força -  $F = 25.4 \text{ N}$  (Pressão  $\approx 25 \text{ MPa}$ );
- Amplitude - 10 mm;
- Velocidade de rotação - 250 rpm ( $V=0.13 \text{ m/s}$ );

- Distância máxima - 82 m.

Dado que a superfície envolvida em desgaste durante o ensaio é muito reduzida, a preparação superficial adquire uma certa importância. A existência de defeitos como riscos e gretas pode influenciar significativamente o resultado do ensaio. A preparação superficial das amostras foi semelhante à das amostras do teste precedente.

O volume de material removido durante o ensaio de desgaste foi determinado por perfilometria de contacto. Utilizou-se um perfilómetro Hommel Werke LV-50, (Hommelwerke-Thyssen, Alemanha), equipado com um apalpador com gama de  $\pm 300 \mu\text{m}$ , com cone de diamante de abertura  $90^\circ$  e raio de ponta de  $5 \mu\text{m}$ . O volume foi calculado multiplicando a área média de três secções de desgaste de cada ensaio pelo comprimento do trajecto do pino. Os parâmetros que permitem fazer uma análise comparativa das condições de ensaio nos diferentes testes estão indicados na tabela 3.8.

**Tabela 3.8** Parâmetros para análise das condições de ensaio nos dois tipos de teste de desgaste.

Tipo de ensaio de desgaste	Material contraface	Lubr.	Pressão* (MPa)	Veloc.* (m/min)	Tempo (min.)	Temperatura (°C)
<b>Microabrasão. Polimento Metalográfico</b>	Disco SiC 320	Água	0.6	202.5	2	TA
<b>Tribómetro Alternativo</b>	Esfera aço d=9,5 mm	-	25	5.1	16	TA 160°C

*\*valores médios aproximados*

Este ensaio permitiu determinar a evolução do coeficiente de atrito em função da distância de escorregamento e o efeito da temperatura no comportamento tribológico dos diferentes materiais compósitos, tomando a resina isolada como referência. Foi possível utilizar pressões significativamente mais elevadas e em meio seco que permitiram também analisar a integridade do material em condições severas. Este desgaste severo deve-se à existência de uma condição de contacto misto abrasivo/ adesivo [Archard, 1953; Friedrich, 1986].



#### **3.3.7.4 Análise da fractura**

Nas resinas termoendurecíveis a deformação é dificultada pela densidade e resistência oferecida pelas ligações reticuladas entre as macromoléculas. Estes materiais apresentam tendência para fracturas frágeis e um comportamento elástico, sendo, no entanto, a capacidade de deformação plástica e viscoelástica inferior à dos termoplásticos. Nas superfícies de fractura de polímeros de comportamento frágil, ao contrário do que acontece nos materiais metálicos, surgem sempre filmes deformados e fibrilos que revelam a presença de deformação plástica que é apenas observável a nível microscópico, pois está limitada a uma camada de espessura da ordem de  $1\mu\text{m}$ .

Nos polímeros, a fractura desenvolve-se em rasgos “tear fracture”. A partir do ponto de início da fenda surgem rampas, em forma de U ou V, cujas cristas apontam na direcção oposta à da propagação da fenda. Quando a frente da fenda de fractura passa por heterogeneidades, divide-se em várias secções que indicam a direcção de propagação da fractura, voltando a reunir-se, posteriormente, numa só frente.

Foram analisadas as superfícies de fractura das resinas e dos compósitos estudados utilizando a microscopia de varrimento electrónica.

### **3.3.8 Ensaios térmicos e termomecânicos**

#### **3.3.8.1 Condutividade térmica**

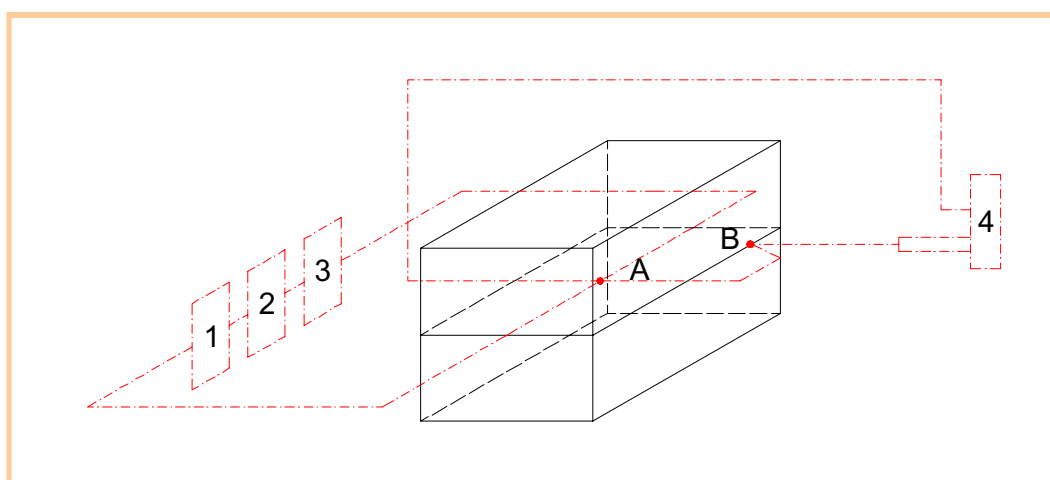
Foram realizados dois tipos de ensaios experimentais, um pela técnica de fluxo de calor longitudinal blindado e a outra pela técnica do fio quente (tipo fios cruzados). O primeiro está incluído nos métodos estáticos ou de equilíbrio, e o segundo é do tipo dinâmico ou transiente.

##### **3.3.8.1.1 Técnica do fio quente**

O método dos fios cruzados foi aplicado extensivamente nos materiais estudados, utilizando um dispositivo experimental fabricado e montado em laboratório. Por cada material foram realizados dois provetes paralelepípedicos com as dimensões de  $100 \times 40 \times 20 \text{ mm}^3$ . Com uma máquina de corte munida

de um disco revestido a diamante de 0.5 mm de espessura, abriram-se ranhuras para introduzir os fios eléctricos do termopar. Para melhorar o contacto, foi colocado pó de alumínio nas ranhuras. Foram realizados cinco ensaios por cada material estudado. O esquema do dispositivo experimental está apresentado na figura 3.13. Os parâmetros usados nos ensaios foram:

- Material do termopar – cromo-níquel (tipo F);
- Intensidade utilizada – 1.4 A;
- Resistência eléctrica – 6.5  $\Omega$ /m;
- Factor de calibração – 0.75 para as resinas não carregadas; 1 para as resinas carregadas;
- Tempo de aquisição de dados - 180 segundos
- Fonte de alimentação de corrente contínua e amperímetro digital.



**Figura 3.13** Esquema do dispositivo experimental: 1 – Fonte; 2 – Reóstato; 3 – Microamperímetro; 4 – Registrador; A – Termopar soldado ao fio aquecido; B – Termopar embebido na amostra.

### 3.3.8.1.2 Técnica do fluxo de calor longitudinal blindado

Os ensaios segundo a técnica de fluxo de calor longitudinal blindado foram realizados no INETI (Lisboa). O equipamento utilizado foi um aparelho de marca Netzsch, modelo TC416 (Netzsch, Alemanha). A aplicação deste tipo de ensaio cobre a gama de condutividades térmicas desde 0.5 a 250 W/m.K. Foi aplicado em provetes com as dimensões de 5x5x20 mm<sup>3</sup> (largura x espessura x comprimento). Apenas foram ensaiados dois provetes de cada material dos compósitos AF, AFC e AFV, sendo realizadas 5 leituras em cada um. Este ensaio serviu para avaliar a fiabilidade dos resultados obtidos com o método do fio quente.

Antes do ensaio, o aparelho deve ser calibrado com amostras de materiais de condutividades conhecidas em duas gamas de condutividade, uma para valores acima de 5 W/m.K e outra para valores abaixo deste valor.

### 3.3.8.2 Termodilatometria

Os ensaios de dilatometria foram executados em provetes rectangulares de secção 6x6 mm<sup>2</sup> e 45 mm de comprimento e serviram para analisar a evolução do comportamento dos materiais de base epoxídica A e B, durante o processo de cura. Após o vazamento, as resinas foram mantidas durante um determinado intervalo de tempo nos moldes para se obter uma consolidação mínima para a sua desmoldação e realização do teste. Este estágio de consolidação foi o seguinte:

- 24 horas a uma temperatura de 16° C para os sistemas A e AF;
- 12 horas a uma temperatura de 16° C para os sistemas B e BF.

A velocidade de aquecimento do ensaio foi de 1°/min até à temperatura máxima de cura recomendada pelo fabricante. O patamar a essa temperatura foi de 4 horas, seguido de arrefecimento lento dentro do porta-amostras. Foi utilizado um dilatómetro Bahr DIL 801L (Bahr, Alemanha).

### 3.3.8.3 Coeficiente de expansão térmica linear

Para os ensaios de dilatometria dos materiais completamente curados foram usados provetes com as mesmas dimensões referidas na secção 3.3.8.2, sendo utilizado o mesmo equipamento e as mesmas condições de ensaio, excepto o patamar à temperatura máxima de cura que foi de apenas 5 minutos. O coeficiente de expansão térmica (CTE) médio para os sistemas de matriz epoxídica A foi calculado no intervalo 20 – 240 °C, o qual inclui temperaturas típicas de injeção de muitos termoplásticos estruturais. Nos sistemas epoxídicos B e C o CTE foi calculado no intervalo de 20-140 °C.

### 3.3.8.4 Análise térmica mecânica dinâmica Dynamic mechanical thermal analysis)

A influência da temperatura no comportamento mecânico de sistemas de base polimérica pode ser avaliada em testes de DMTA (Dynamic mechanical thermal analysis), conforme já foi descrito na secção 2.5.1.2. Os testes de análise térmica mecânica dinâmica foram aplicados em flexão com uma vibração forçada não ressonante de frequência 1 Hz. Utilizou-se uma rampa de temperatura entre 25°C e 275°C com uma velocidade de aquecimento de 3°C/min. O aparelho utilizado foi um DTMA PL (Polymer Laboratories, Reino Unido), tendo os provetes sido executados com as dimensões de 45x10x5 mm<sup>3</sup> (comprimento x largura x altura).

### 3.3.9 Estudo de interfaces

Segundo o que foi exposto no capítulo 2.7, pretende-se caracterizar e analisar a influência das propriedades da interface matriz/fase dispersa nas propriedades mecânicas dos compósitos. O estudo das interfaces pode ser desenvolvido através de propriedades superficiais como a tensão superficial, que contribui para a molhagem, e a adesão de tipo termodinâmico, conforme é descrito em 2.6.2 a 2.6.4. A contribuição da interacção ácido/base pode ser determinada por IGC (secção 2.6.6.3).

A caracterização das contribuições termodinâmica, dispersiva e ácido-base (secção 2.6.7) para se estimar a energia de adesão na interface e resistência ao corte interfacial não foi considerada relevante para o contexto deste trabalho, uma vez que esta contribuição é pouco significativa em resinas epoxídicas. Isto deve-se ao facto destas resinas desenvolverem ligações químicas (tipo covalente), para além das interacções referidas, sendo a resistência ao corte interfacial estimada a partir daqueles parâmetros com pouco interesse prático.

No pressuposto de que as propriedades do compósito para altas concentrações de partículas e fibras moídas dependem predominantemente da interface, foi decidido seguir a metodologia que a seguir se descreve. No caso dos compósitos com partículas pretendeu-se relacionar a extensão e a resistência da interface com as propriedades mecânicas do compósito, obtidas em ensaios de resistência à flexão e ao impacto. A extensão da interface foi obtida por metalografia quantitativa. A resistência da interface foi estimada através dos ensaios de corte adesivo por sobreposição de junta e corte simples através da espessura. Baseado nas propriedades dos componentes, propôs-se ainda um modelo semi-empírico para estimar o módulo de elasticidade à flexão.

No caso dos compósitos com fibras, fez-se um estudo semelhante ao anterior. A resistência da interface foi estimada através de ensaios micromecânicos de fragmentação e métodos indirectos de corte simples através da espessura e corte interlaminar/plano aparente por flexão (ILSS).

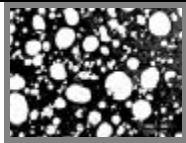
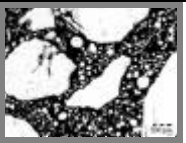
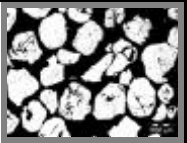
A resistência e o módulo das fibras foram determinados através de ensaios de tracção de monofilamentos. Fez-se a caracterização dimensional das fibras moídas e a respectiva distribuição de tamanhos. Também se propôs um modelo semi-empírico para estimar o módulo de elasticidade à flexão destes compósitos.

As fibras exibem uma geometria com elevada área específica e, em geral, uma boa ligação adesiva na interface com a matriz. Por esta razão, é de esperar que a utilização de fibras curtas em compósitos de matriz epoxídica, mesmo com comprimentos inferiores ao comprimento crítico (caso das fibras moídas), origine compósitos com melhores características mecânicas do que os que apenas contêm partículas.

### 3.3.9.1 Interface partícula/matriz

Para o estudo de adesão partícula/matriz recorreu-se aos dois sistemas epoxídicos estudados para alta e média temperatura, A e B, misturados com partículas de alumínio de duas classes diferentes, fina (F) e grossa (G). A tabela 3.9 mostra as abreviaturas desses oito compósitos e as respectivas fracções volumétricas. O comportamento mecânico destes compósitos foi determinado através dos ensaios de resistência à flexão e Charpy (secção 4.2.1).

**Tabela 3.9** Dimensões das partículas de alumínio e formulações usadas no estudo de caracterização da interface partícula/matriz em compósitos de matriz polimérica (ver secção 3.3.3).

Fase dispersa	Diâmetro médio equiv. [μm]	Compósitos			
		AF/AF <sub>2</sub> BF/BF <sub>2</sub>	AG1 BG1	AG2 BG2	AG3 BG3
Alumínio fino (F <sub>1</sub> /F <sub>2</sub> )	45.5/33.5	100% Al fino V <sub>p</sub> = 0.41	Mistura: 50% Al grosso + 50% Al fino V <sub>p</sub> = 0.50	Mistura: 75% Al grosso + 25% Al fino V <sub>p</sub> = 0.50	
Alumínio grosso (G)	1400				100% Al grosso V <sub>p</sub> = 0.50
Micrografia óptica					
V <sub>p</sub> = fracção volumétrica de partículas					

#### 3.3.9.1.1 Área interfacial (análise quantitativa de imagem)

A análise metalográfica quantitativa permite determinar a área superficial das partículas de alumínio por unidade de volume do compósito,  $S_V$ . Este parâmetro pode ser estimado através do conhecimento do perímetro do contorno,  $L_A$ , das partículas por unidade de superfície analisada em corte plano, pela seguinte expressão [Underwood, 1985]:

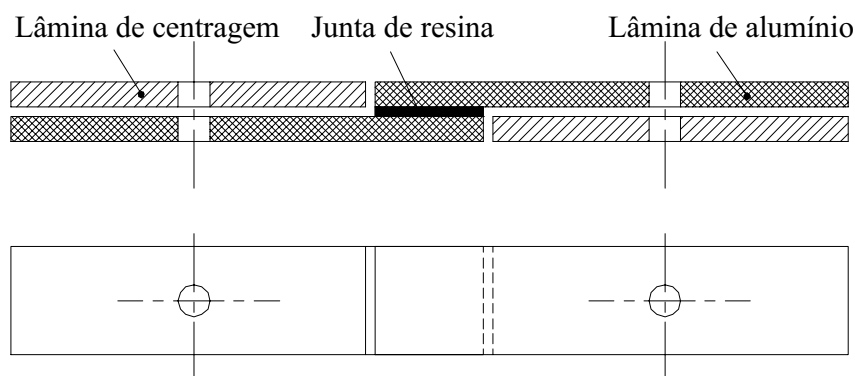
$$S_V = (4/\pi)L_A \quad \pi = 3.1415... \quad (3.15)$$

#### 3.3.9.1.2 Corte adesivo alumínio/resina (sobreposição de junta)

Para este ensaio foram preparadas placas rectangulares de alumínio que foram unidas por uma junta extremamente fina de resina epoxídica. Para uniformizar o acabamento superficial do alumínio na zona de ligação, foi necessário aplicar uma técnica de preparação de superfícies que incluiu a limpeza, ataque da superfície e secagem, antes da aplicação do material adesivo.

A fim de evitar a deformação dos provetes em flexão, optou-se por usar uma configuração que permitisse traccionar no plano da junta (figura 3.14). A área de sobreposição (corte) foi de 25x25 mm<sup>2</sup>, tendo as lâminas de alumínio as dimensões de 100x25x2 mm<sup>3</sup>. A película de resina apresentou uma espessura aproximada de 0.3 mm. Foi utilizado o mesmo equipamento referido na secção 3.3.7.1. A

célula de carga foi de 1 kN e o provete submetido a um esforço de tracção com uma velocidade de 1 mm/min.



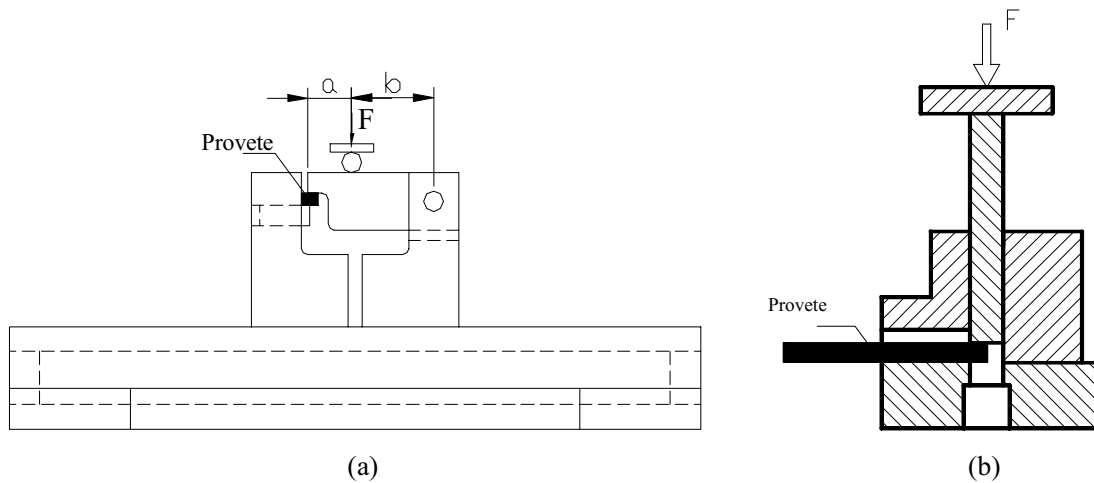
**Figura 3.14** Configuração usada nos ensaios de corte por tracção para evitar a flexão.

Para avaliar a força adesiva de uma forma mais abrangente, prepararam-se duas séries de provetes com diferentes métodos de preparação da superfície de junta, por tratamento mecânico e tratamento químico. O tratamento mecânico consistiu na preparação da superfície com lixa de SiC 320. O tratamento químico consistiu em atacar a superfície do alumínio com uma solução de ácido sulfúrico com dicromato de sódio, de acordo com a norma ASTM D2651-95:

- Ácido sulfúrico (66° Baume) 287.9 a 310 g/l;
- Dicromato de sódio 28 a 67.3 g/l;
- Temperatura 66 a 71 °C;
- Tempo de imersão 10 a 12 min.

### 3.3.9.1.3 Corte na direcção da espessura

O aparelho para este ensaio foi concebido por um colega em doutoramento (Rosseli e Santare, 1997), sendo composto por dois suportes em L (que encaixam e apoiam numa base usada em ensaios de flexão de uma máquina de testes Instron), um punção articulado e uma base prismática regulável (matriz) para apoio do provete (figura 3.15a). Os provetes são colocados no apoio, sem fixação mecânica, para evitar o aparecimento de tensões de flexão provocadas por momentos indesejáveis.



**Figura 3.15** Esquema dos equipamentos usados nos ensaios de corte: (a) punção angular; (b) punção deslizante.

O equipamento foi instalado na máquina de ensaios mecânicos já referida e o punção submetido à compressão, provocando o corte directo do provete. A resistência ao corte foi então calculada por:

$$\tau = \frac{Fb}{S(a+b)} \quad (3.16)$$

em que:

F - força aplicada pela máquina

S - área da secção do provete

a e b - dimensões mostradas na figura 3.15a.

A figura 3.15b mostra outro aparelho baseado no mesmo princípio, mas em que o punção em vez de ter movimento angular, possui movimento rectilíneo. Foi projectado pelo autor e construído pela firma



J. Amaral (Albergaria). Compõe-se de um punção deslizante de secção quadrada, uma matriz e um suporte de guiamento do punção e de apoio do provete. Os desenhos do aparelho de corte estão indicados no Anexo VIII.

Os valores de resistência ao corte foram comparados com os obtidos no aparelho de corte com punção angular, obtendo-se resultados inferiores no aparelho de punção deslizante. As diferenças dos materiais usados, folga entre a aresta do punção e a matriz e o acabamento da aresta de corte podem estar na origem das diferenças obtidas com os dois aparelhos.

Os resultados experimentais apresentados neste estudo foram determinados no aparelho de punção angular. Utilizou-se uma célula de carga de 5 kN e a velocidade do travessão da máquina foi de 2 mm/min. Foram ensaiados 10 provetes de cada material, sendo as dimensões da secção transversal 6x6 mm (largura, altura). Os provetes destes compósitos foram cortados nas dimensões finais, a partir de uma placa conformada em prensa e após a respectiva cura. Teve-se um cuidado especial em executar as faces de apoio rigorosamente planas e paralelas.

### **3.3.9.2 Determinação das dimensões das fibras moídas**

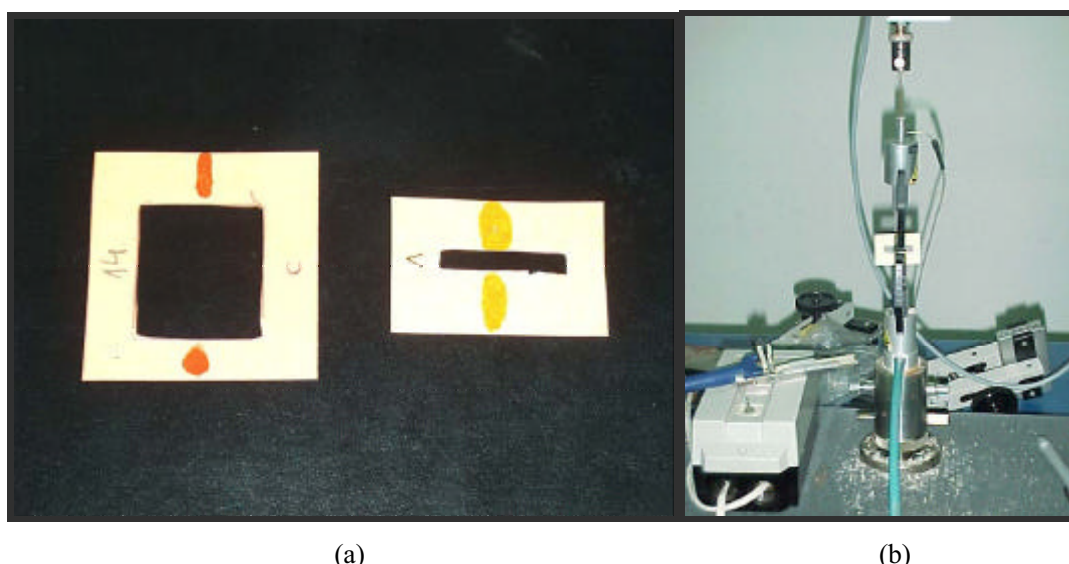
O diâmetro médio das fibras moídas de vidro e de carbono foi determinado num microscópio Olympus M061 (França), com um sistema de aquisição de imagem e software de medição específico, tendo sido obtido após a medição de 30 fibras de cada tipo.

Para a determinação do comprimento médio e da curva de frequência de distribuição de tamanhos das fibras moídas, utilizaram-se amostras com cerca de 800 fibras. As partículas foram dispersas em etanol e depositadas sobre uma placa de acrílico transparente.

### **3.3.9.3 Caracterização das fibras. Ensaio de tracção de monofilamentos**

Para o ensaio de tracção de monofilamentos, as fibras foram isoladas e montadas em caixilhos de papel, sendo fixadas por gotas de cola (figura 3.16a). Utilizou-se cola de madeira a fim de evitar reacções químicas com o material das fibras. A distância entre as gotas de cola define o comprimento de referência inicial do ensaio de tracção. A garra pneumática encontra-se livremente suspensa, o que

permite o auto-alinhamento da fibra com a direcção da força de tracção que está a ser aplicada durante o ensaio. Os caixilhos depois de posicionados nas pinças de aperto do aparelho são queimados. O dispositivo de queima dispõe de um arame fino que fica incandescente por efeito de Joule (canto inferior esquerdo da figura 3.16b).



**Figura 3.16** (a) Caixilhos de papel para fixação das fibras; (b) Equipamento de tracção de fibras isoladas com dispositivo de queima do caixilho.

Os ensaios à tracção das fibras de vidro e de carbono foram realizados num equipamento específico Tira 2705 (figura 3.16b), utilizando uma célula de carga de 20 N, uma velocidade de carga de 0.5 mm/min e garras pneumáticas. A norma de referência dos ensaios foi a ASTM D3379.

O diâmetro das fibras usadas nos ensaios de tracção de monofilamentos, foi obtido no microscópio Olympus atrás citado. Dado que as fibras em estudo apresentam diâmetros variáveis, determinou-se individualmente os seus diâmetros para serem aplicados no cálculo da resistência à tracção e módulo de elasticidade.

A resistência à tracção média diminui à medida que o comprimento de referência aumenta, pois a probabilidade de aparecer um defeito que provoque a rotura da fibra é maior. Para ser possível fazer a extrapolação da resistência para o comprimento crítico (comprimento mínimo que assegura a transferência de carga no interior do compósito), devem realizar-se ensaios com diferentes comprimentos de fibras. Baseado em dados recolhidos na literatura científica [Fonseca, 2001], os

comprimentos de referência seleccionados foram 5, 15 e 30 mm. Foram ensaiadas cerca de 30 fibras por cada tipo de fibra e cada comprimento de referência.

#### ● Determinação da resistência à tracção

A resistência à tracção de uma fibra de secção  $S$  é dada pela expressão:

$$R_m = \frac{F_r}{S} \quad (3.17)$$

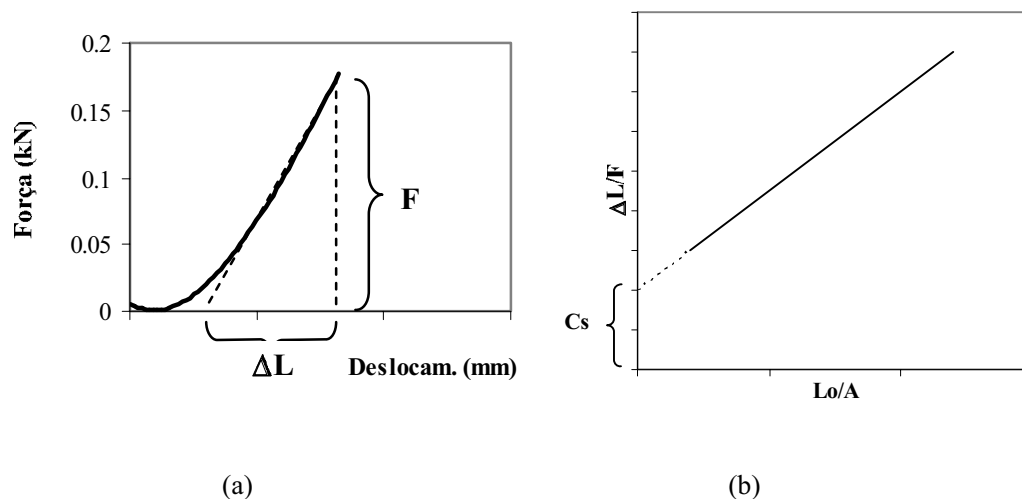
em que:

$R_m$  - resistência à tracção da fibra

$F_r$  – força de tracção na rotura

#### ● Determinação do módulo de elasticidade

As fibras de vidro e carbono apresentam um comportamento linear elástico. No entanto, o gráfico da força/deslocamento apresenta o aspecto típico da figura 3.17a. A não linearidade observada no troço inicial da curva deve-se ao facto da fibra não estar perfeitamente alinhada nos primeiros instantes do ensaio. Torna-se assim necessário fazer uma correcção, extrapolando a porção linear da curva experimental até ao eixo dos deslocamentos.



**Figura 3.17** (a) Correcção do deslocamento a partir de uma curva típica força-deslocamento de um ensaio à tracção de fibras; (b) Determinação da deformabilidade do sistema,  $C_s$ .

O módulo de elasticidade é então calculado, dividindo a variação da tensão,  $\Delta\sigma$ , pela correspondente deformação da fibra,  $\Delta\varepsilon$ :

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \quad (3.18)$$

Dadas as pequenas dimensões da fibra, não é possível instrumentá-la com extensómetros para obter um adequado rigor na medida. A deformação  $\Delta L$  é, na realidade, uma medida da deformação sofrida pela fibra mais a deformação sofrida pelo sistema de medida.

$$\Delta L = \Delta L_s + \Delta L_f \quad (3.19)$$

em que:

$\Delta L_s$  – alongamento sofrido pelo sistema de medida;

$\Delta L_f$  – alongamento sofrido pela fibra.

Designa-se por deformabilidade do sistema,  $C_s$ , a razão entre o alongamento sofrido pelo sistema e a força de rotura:

$$C_s = \frac{\Delta L_s}{F_r} \quad (3.20)$$

Esta razão é constante. Do mesmo modo se pode definir a deformabilidade da fibra:

$$C_f = \frac{\Delta L_f}{F_r} \quad (3.21)$$

Pode definir-se ainda a deformabilidade total,  $C$ , como a soma das deformabilidades do sistema e da fibra:

$$C = C_s + C_f \quad (3.22)$$

Designando o comprimento de referência por  $L_0$ , a deformabilidade total também pode exprimir-se por:

$$C = C_s + \frac{L_0}{SE} \quad (3.23)$$

Graficamente, esta equação pode ser representada por uma recta cuja ordenada na origem é  $C_s$  e o declive é o inverso do módulo,  $1/E$ , tal como é ilustrado na figura 3.17b. Conhecida a deformabilidade do sistema, o módulo de elasticidade da fibra pode ser calculado pela expressão [Fonseca, 2001]:

$$E = \frac{L_0}{S(C - C_s)} \quad (3.24)$$

#### 3.3.9.4 Estudo da interface fibra/matriz

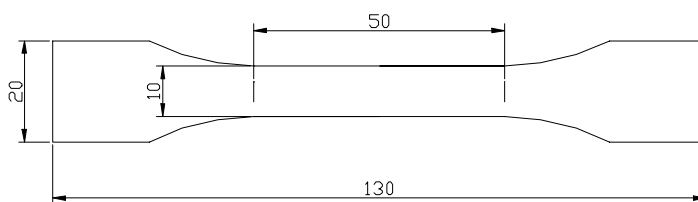
A interacção adesiva calculada com base nas propriedades termodinâmicas fornece, frequentemente, valores que se afastam significativamente dos valores obtidos experimentalmente. Em polímeros não polares, predominam as forças de Van der Waals. Em polímeros polares as interacções ácido-base assumem um importante papel na resistência da ligação fibra-matriz. Particularmente, no caso das resinas de epóxido, estas interacções ácido-base manifestam-se, por exemplo por uma eventual ligação hidrogénio. Nas fibras de vidro, a contribuição ácido-base para o trabalho de adesão, estimada pela técnica IGC (baseada na medida da entalpia de adsorção) atinge valores da ordem dos 70% [Pisanova e Mader, 2000]. No entanto, nas fibras tratadas com amino-silanos ( $\gamma$ -APS), surge outro sistema de interacção que consiste na formação de ligações químicas (covalentes). O anel epoxídico é aberto na interface devido à presença dos amino grupos do  $\gamma$ -APS, reagindo com estes na interface. Uma contribuição química mesmo pequena, de cerca de 3%, pode resultar num aumento significativo da resistência da ligação [Drzal et al., 1997]. No caso presente, as fibras além do aminosilano contém acetato de polivinil, o que lhes confere uma resistência intermédia na interface entre as fibras não tratadas e as fibras revestidas com  $\gamma$ -APS.

Como já foi analisado na secção 2.7.10, as fibras de carbono sofrem tratamentos e revestimentos superficiais destinados a reduzir os defeitos introduzidos pelo processamento a alta temperatura e a inserir grupos funcionais contendo oxigénio e azoto que melhoram a reactividade na interface com as resinas epoxídicas.

No caso das resinas epoxídicas, o trabalho de adesão deve ser determinado através de testes micromecânicos que são mais fiáveis que os baseados em IGC, pois a principal contribuição para o trabalho de adesão é realizado pelas ligações covalentes [Pisanova e Mader, 2000].

### 3.3.9.4.1 Ensaio micromecânico de fragmentação

Os provetes para o ensaio de fragmentação foram realizados em forma de haltere contendo, no seu interior, uma fibra alinhada segundo o seu eixo longitudinal. Os filamentos retirados ao acaso de feixes de fibras, foram colocados em moldes de silicone e submetidos à acção de pequenos pesos para se manterem rectilíneos e centrados com o eixo do provete. A resina epoxídica foi vazada no molde e depois foi colocada uma placa de vidro protegida com uma folha de polipropileno por cima. O ciclo de cura foi realizado a baixa temperatura. Os provetes foram vazados com o comprimento de 130 mm e 2 mm de espessura. As restantes dimensões estão indicadas na figura 3.18.



**Figura 3.18** Dimensões dos provetes utilizados no ensaio de fragmentação.

Após uma extensa pesquisa no mercado para uma resina epoxídica com extensão à rotura adequada, optou-se por utilizar uma mistura em partes iguais de dois sistemas epoxídicos: Sicomin SR 8150/SD 815 B1 (Sicomin, França) ; Reapox Wood RX8 (Rebelco, Portugal). A mistura dos dois sistemas permitiu obter uma extensão à ruptura de 10 a 12%, embora o módulo fosse significativamente baixo. O ciclo de cura foi composto por 3 etapas: 24 horas à temperatura ambiente; 6 horas a 40°C e 10 horas a 60°C.

Os ensaios micromecânicos de fragmentação foram realizados numa máquina de testes Instron 4208 (USA) utilizando uma célula de 1 kN e uma velocidade de carga de 0.5 mm/min. Na determinação da tensão de corte interfacial foi utilizado o modelo de Kelly Tyson e aplicada a estatística de Weibull.

As imagens de microscopia óptica com luz polarizada permitiram detectar e analisar os mecanismos de falha que estão presentes durante a fragmentação das fibras. Para a observação dos fragmentos das fibras foi utilizado um microscópio com luz polarizada Nikon HFX-DX (Japão) com equipamento de fotografia. Os comprimentos dos fragmentos foram medidos sob luz polarizada, tendo os padrões fotoelásticos das tensões facilitado a localização das roturas das fibras e a análise dos processos de falha interfacial. Foram ensaiados 10 provetes com fibras de vidro e 14 com fibras de carbono. Baseado nestes dados, determinou-se a curva de frequência de distribuição de tamanhos, o comprimento médio e o comprimento crítico.

Realizou-se ainda o teste de Kolmogorov-Smirnov (K-S) para verificação da hipótese dos comprimentos dos fragmentos observados experimentalmente se ajustarem à distribuição normal. Este método consiste em comparar as diferenças entre os valores observados da função densidade e os da função densidade normal teórica. Se estas diferenças estatísticas são razoavelmente pequenas, a hipótese é aceite, o que indica um bom ajustamento. No teste K-S são calculadas as diferenças absolutas entre as frequências relativas acumuladas esperadas  $F_{iE}$  da distribuição e as frequências relativas acumuladas observadas  $F_{iO}$ . O valor  $D$  estatístico é dado pelo valor máximo dessas diferenças:

$$D = \max_{i=1}^k |F_{iE} - F_{iO}| \quad (3.25)$$

Este valor é comparado com os valores críticos tabelados K-S que dependem do nível de confiança estabelecido.

Simultaneamente com o ensaio de tracção, fez-se o registo do processo de fragmentação pela técnica de Emissão Acústica, o que permitiu determinar facilmente o ponto de saturação correspondente ao fim do ensaio.

#### 3.3.9.4.2 Emissão Acústica

Nos ensaios de tracção para análise do processo de fragmentação foi feito o acompanhamento por Emissão Acústica (EA), sendo utilizado um sistema AMSY-5 (Vallen System, Alemanha). Todos os provetes foram instrumentados com 2 sensores piezoelétricos ressonantes de 150 kHz, um transdutor ressonante Micro 30 (Physical Acoustic Corp, USA) e banda larga B1025 (Digital Wave Corp, USA),

com uma resposta de frequência de 50 kHz a 1.5 MHz. Os sensores foram fixados no provete e entre o sensor e a superfície do provete foi aplicada massa à base de silicone como agente de ligação. A pré-amplificação dos sinais de EA foi gerada por 2 pré-amplificadores 1220A (Physical Acoustic Corp, USA) com um ganho seleccionado de 40 dB e um filtro de 100 kHz. Para evitar a aquisição de ruído de fundo foi utilizado um limite de 33.2 dB.

### 3.3.9.4.3 Resistência aparente ao corte interlaminar

A norma ASTM D2344/D2344M-00 especifica uma razão vão/espessura de 5 para compósitos de baixa rigidez e de 4 para compósitos de alta rigidez. A resistência aparente ao corte interlaminar, ILSS (Apparent Interlaminar Shear Strength), é calculada pela equação:

$$ILSS = 0.75 P / bh \quad (3.26)$$

em que:

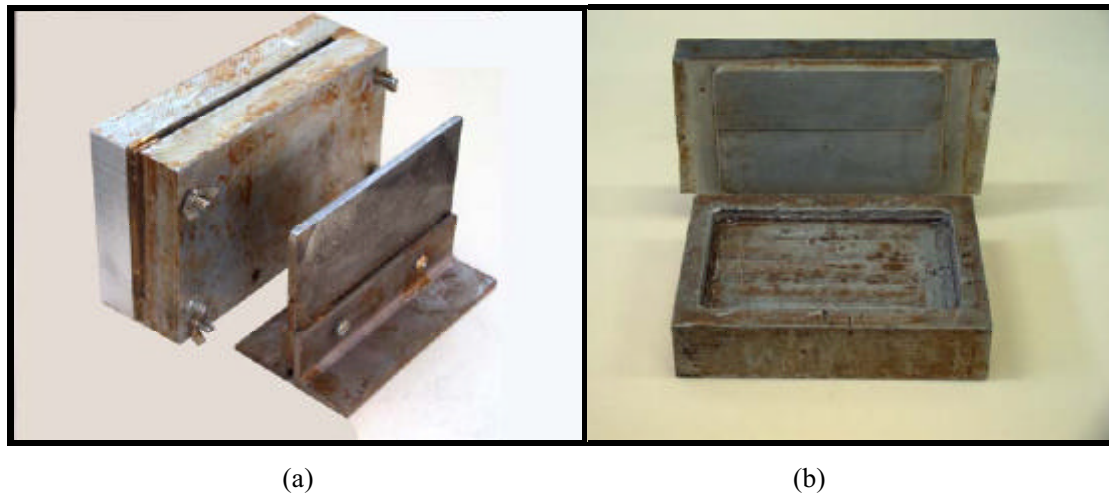
P; b e h - carga, largura e espessura do provete, respectivamente.

O dimensionamento dos provetes obedeceu às seguintes razões vão/espessura:

- Fibras de vidro – 5;
- Fibras de carbono – 4.

Para cada material foram ensaiados 10 provetes de secção  $6 \times 5 \text{ mm}^2$  (largura x altura). Para a realização deste teste utilizaram-se fibras contínuas com duas configurações, orientação unidireccional e orientação bidireccional (na forma de tecido “tafetá”). Como no primeiro caso se pode assumir que as fibras alinhadas axialmente estão aleatoriamente distribuídas segundo a secção transversal (compósito transversalmente isotrópico), a resistência ao corte no plano e a tensão ao corte interlaminar são idênticas. Os provetes foram executados em moldes especiais e submetidos a elevadas pressões em prensas (60 MPa), para se atingir concentrações elevadas de fibras (figura 3.19).





**Figura 3.19** Moldes utilizados na manufactura dos provetes compósitos reforçados com fibras: (a) configuração unidireccional; (b) configuração bidireccional.

A fracção volumétrica de fibras foi calculada a partir das medidas da densidade (ASTM D-792). Para calcular a fracção volumétrica de fibras utilizou-se a equação seguinte:

$$\rho_c = \rho_f V_f + \rho_m (1 - V_f) \quad (3.27)$$

A concentração de fibras nos quatro compósitos está indicada na tabela 3.10.

**Tabela 3.10** Fracção volumétrica das fibras nos compósitos usados nos ensaios de resistência aparente ao corte interlaminar (ILSS).

Configuração do reforço de fibras	Fracção volumétrica de fibras (%)	
	Fibras de vidro	Fibras de carbono
Unidireccional	34.8±2.3	46.8±2.4
Bidireccional	57.3±3.0	59.6±1.9

#### 3.3.9.4.4 Corte no plano axial das fibras

O ensaio de corte foi realizado no mesmo mecanismo utilizado para a determinação da resistência ao corte dos compósitos de resina/alumínio (secção 3.3.9.1.3). Uma amostra de reduzido tamanho com as

fibras alinhadas no plano de corte é colocada no suporte do aparelho. O punção que transmite a carga submete a resina à compressão. A carga e o deslocamento são monitorizados durante o processo e a carga de rotura é convertida em tensão de corte no plano. Outra vantagem deste método é que devido ao facto do ensaio se realizar em compressão, a resistência da matriz não é um factor significativo, permitindo a sua aplicação em matrizes frágeis. Por cada material, foram ensaiados 12 provetes com as dimensões  $6 \times 5 \times 7 \text{ mm}^3$  (altura x largura x comprimento), que foram cortados das placas, tendo a preparação e composição sido a mesma da apresentada na secção anterior. Apenas se utilizou provetes com a configuração de fibras bidireccional. As concentrações de fibras são as indicadas na tabela 3.10.

### 3.4 REFERÊNCIAS

Archard, J. (1953), “Contact and rubbing of flat surfaces”, *Journal of Applied Physics*, 24 (8), 981-988.

ASTM D618-00, “Standard practice for conditioning plastics for testing”.

ASTM D790-02, “Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials”.

ASTM D2344/D2344M-00, “Standard test method for short-beam strength of polymer matrix composite materials and their laminates”.

ASTM D2651-01, “Standard guide for preparation of metal surfaces for adhesive bonding”.

ASTM D2583-95(2001)e1, “Standard test method for indentation hardness of rigid plastics by means of a barcol impressor.”

ASTM D3039/D3039M-00e1, “Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials”.

ASTM D3379-75(1989)e1, “Standard test method for tensile strength and young's modulus for high-modulus single-filament materials”.

ASTM Standards, D 5930-97 (1997), “Standard test method for thermal conductivity of plastics by means of a transient line-source technique”.

Drzal, L., Sugiura, N. e Hook, D. (1997), “The Carbon Fiber-Polymer Interphase in Composites: Intrinsic Limitations to Adhesion”, *Composite Interfaces*, 4, 337-354.

ESIS Instrumented Charpy V-Notch Standard (1994), “Proposed standard method for the instrumented charpy-v impact test on metallic materials”, Draft 10, ESIS. (14 Janeiro).

Fonseca, S. (2001), “Caracterização de interfaces em compósitos de matriz termoplástica reforçada com fibras de vidro longas”, Tese de mestrado, Univ. do Minho.

Friedrich, K. (1986), “Wear of reinforced polymers by different abrasive counterparts”, in: Friedrich, K. (Ed), *Friction and Wear of Polymer Composites*, Amesterdão, 233-287.

Hager, A. e Davis, M. (1993), “Short-fibre reinforced high-temperature resistant polymers for a wide field of tribological applications”, in: Friedrich, K. (Ed), *Advances in Composite Tribology*, Elsevier, EUA, 107-157.

Hawk, J. (2000), “Abrasive wear testing”, in: *Mechanical Testing and Evaluation*, vol. 8, ASM Handbook, EUA, 325-337.

ISO 179-2000 “Plastics. Determination of charpy impact properties”.

Liaw, P. (2000), “Impact toughness testing and fracture mechanics”, in: Kuhn, H. e Medlin, D. (Eds), *Mechanical Testing and Evaluation*, vol. 8, ASM Handbook, EUA, 561-678.

Matejka, L. (2000), “Amine cured epoxide networks: formation, structure, and properties”, *Macromolecules*, 33, 3611-3619.

May, C. (1998), “Epoxy resins”, in: *Composites*, vol.1, ASM International, EUA, 66-77.

NF E 10-102, 1988, “Methode de messurage dimensionnel”.

Parker, M. J. (2000), “Test methods for physical properties“, in: Kelly, A. e Zweben, C. (Eds), *Comprehensive Composite Materials, Polymer Matrix Composites*, vol. 5, Elsevier, 183-226.

Pisanova, E. e Mader, E. (2000), “Acid-base interactions and covalent bonding at a fiber-matrix interface: contribution to the work of adhesion and measured adhesion strength”, *Journal of Adhesion Science Technology*, vol. 14, 3, 415-436.

Rosseli, F. e Santare, M. H.(1997), Comparison of the Short Beam Shear (SBS) and Interlaminar Shear Device (ISD) test., *Composites Part A* 28A, 587-594.

Schelling A. e Kausch, H. (1993), “Reciprocating dry friction and wear of short fibre reinforced polymer composites”, in: Friedrich , K. (Ed.), *Advances in Composite Tribology*, Elsevier, EUA, 65-105.

Tewari, U. e Bijwe, J. (1993), “Recent developments in tribology of fibre reinforced composites with thermoplastic and thermosetting matrices”, in: Friedrich, K. (Ed.), *Advances in Composite Tribology*, Elsevier, 159-207.

Underwood, E. (1985), “Applications of quantitative metallography, in metallography and microstructures”, *ASM Metals Handbook*, vol. 9, EUA, 123-134.

Usmani, A. (1997), “Thermoset resins”, in: Oberholtzer, L. C. (Ed), *Engineering Plastics*, vol. 2, ASM International, EUA, 626-631.

Weibel, E. (1980), “Stereological methods”, Academic Press, EUA.

Yamamoto, T., Olsson, M. e Hogmark, S. (1994), “Three body abrasive wear of ceramic materials”, *Wear*, 174, 21-31.



## **Capítulo 4**

# **RESULTADOS DO PROCESSAMENTO E ENSAIOS**



## 4.1 PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS RESINAS EPOXÍDICAS CARREGADAS COM ALUMÍNIO E FIBRAS MOÍDAS

### 4.1.1 Estudos preliminares de empacotamento das partículas de alumínio

As classes de partículas de alumínio disponíveis comercialmente apresentam intervalos de distribuição de tamanhos insuficientes para gerar um máximo de empacotamento. A equação de Andreasen (eq. 2.10) aplicada à distribuição de granulometrias (por separação de peneiros) para cada uma das categorias de pó de alumínio, permitiu fazer a verificação analítica desse facto. Obtiveram-se valores do factor  $q$  bem afastados do valor óptimo que se devia situar entre 0.5 e 0.67, como já foi referido (tabela 4.1).

**Tabela 4.1** Distribuição granulométrica das três classes de pó de alumínio utilizados (método de separação por peneiros).

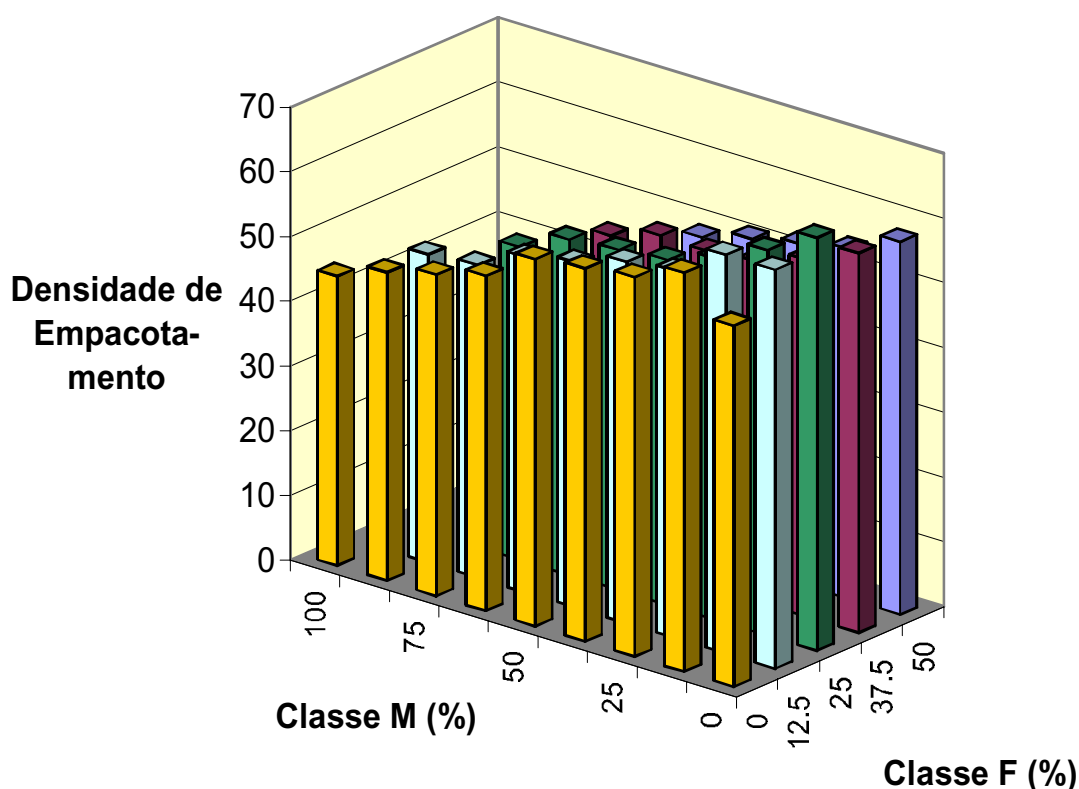
	Pós de Alumínio		
	Classe Fina P200 (F)	Classe Média P20 (M)	Classe Grossa ou Gralha (G)
<b>Distribuição de tamanhos (obtida por separação de peneiros)</b>	200 $\mu\text{m}$ – 99% 150 $\mu\text{m}$ – 80% 80 $\mu\text{m}$ – 50% 44 $\mu\text{m}$ – 30%	500 $\mu\text{m}$ – 99.6 % 315 $\mu\text{m}$ – 82.5% 250 $\mu\text{m}$ – 34.7% 200 $\mu\text{m}$ – 14.1 % 160 $\mu\text{m}$ – 5.6 % 125 $\mu\text{m}$ – 1.9 %	2 mm – 100 % 1 mm – 34 % 500 $\mu\text{m}$ – 1.15 %
<b>Factor <math>q</math></b>	$q = 0.79$	$q = 3.0$	$q = 3.2$

As classes de partículas de alumínio apresentaram comportamentos muito diversos. As categorias fina (F) e média (M) exibiram densidades de empacotamento de cerca de 45%. A classe F apresentou uma boa fluidização, enquanto a classe M evidenciou um certo comportamento absorvente e dilatante, o que dificultou o processo de mistura, designadamente quando se utilizam concentrações elevadas desta categoria. O melhor resultado de empacotamento, 56%, obteve-se com a classe grossa (G) cujas partículas exibem uma forma esferoidal regular, embora com alguma porosidade. A teoria estima que os melhores resultados, em termos de empacotamento, das combinações de misturas entre as 3 categorias de partículas seriam obtidos para concentrações elevadas de partículas G (secção 2.2.6.1).

O gráfico da figura 4.1 mostra a variação da densidade de empacotamento (eixo  $z$ ) em função das fracções de mistura das categorias de partículas das classes G, M e F. Cada coluna representa uma



formulação de mistura em que as concentrações das classes F e M estão indicadas nos eixos dos xx e yy do plano da base e a concentração da classe G é dada pela diferença para 100 da soma dos outros dois valores. O gráfico não cobre todas as combinações possíveis, a fim de tornar a leitura dos resultados mais clara e pelo facto de não ter interesse como já foi explicado anteriormente. Em termos de empacotamento, os resultados indicam que a melhor combinação de classes de partículas diz respeito à formulação de mistura das classes grossa/fina de 75/25 ( $X_G=75\%$ ) que corresponde a uma densidade de empacotamento máxima de 63.8%.



**Figura 4.1** Gráfico que mostra as densidades de empacotamento de misturas de 3 classes de partículas de alumínio. Cada coluna representa uma formulação, sendo a concentração das classes M e F indicada nos eixos. A concentração da classe G é dado pela diferença entre 100 e a soma das percentagens das partículas das classes F e M.

Nas formulações com resinas foi excluída a classe média, por apresentar um processamento difícil. A utilização destas partículas apenas se mostrou aceitável em concentrações relativas reduzidas. Daí que a designação “fracção de partículas grossas”, atrás definida (secção 3.3.2) só se aplica a misturas de pós das classes F e G.

Aplicou-se a equação de Andreasen a duas misturas, com a fracção de partículas grossas,  $X_G$ , de 75% (G2) e 50% (G1), cujas densidades de empacotamento são 63.8% (valor máximo) e 57.6%, respectivamente (tabela 4.2). Os valores obtidos para o factor  $q$  foram 0.52 e 0.42, respectivamente. O factor  $q$  da formulação com  $X_G=75\%$  cai dentro do intervalo para um empacotamento optimizado (0.5 - 0.67), enquanto para a outra formulação ( $X_G=50\%$ ) sai fora do intervalo como se pode ver na tabela 4.2. A capacidade de empacotamento das misturas de partículas de alumínio mostra um bom acordo com a prevista pelo modelo de Andreasen.

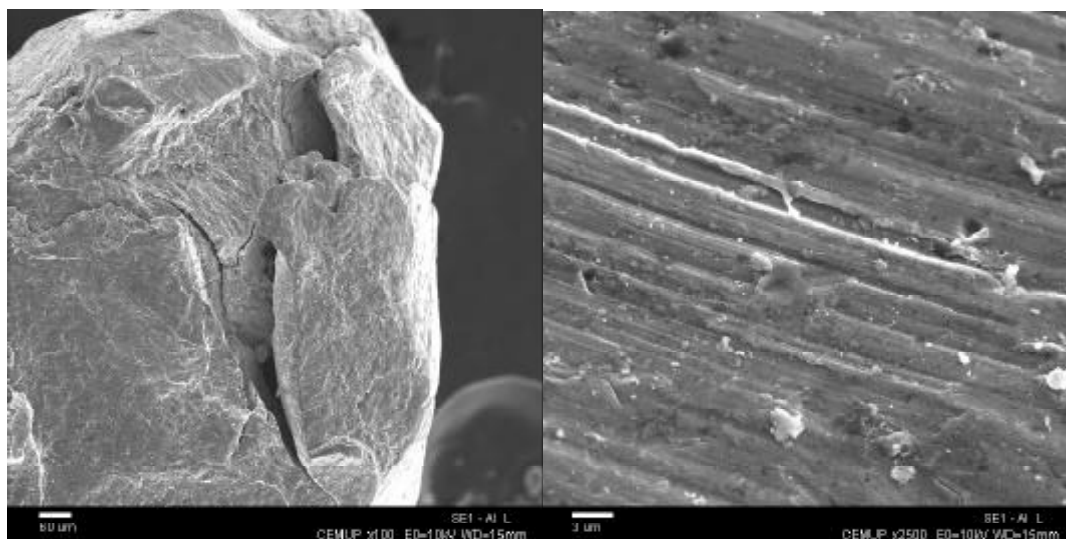
**Tabela 4.2** Aplicação da equação de Andreasen a duas misturas, G2 ( $X_G=75\%$ ) e G1 ( $X_G=50\%$ ).

	Misturas de Pós de Alumínio das classes G/F		
	Tamanhos de partículas inferiores a	$X_G=50\%$ (G1)	$X_G=75\%$ (G2)
Distribuição de tamanhos (obtida por separação de peneiros)	2 mm	100%	100%
	1mm	67%	50.9%
	500	50.6%	25.5%
	315	50.1%	24.8%
	90	40.6%	21.8%
	56	25.6%	12.6%
	45	15.6%	9.3%
Factor $q$		$q = 0.42$	$q = 0.52$

#### 4.1.2 Estudo geométrico e granulométrico das partículas de alumínio

##### 4.1.2.1 Imagens SEM

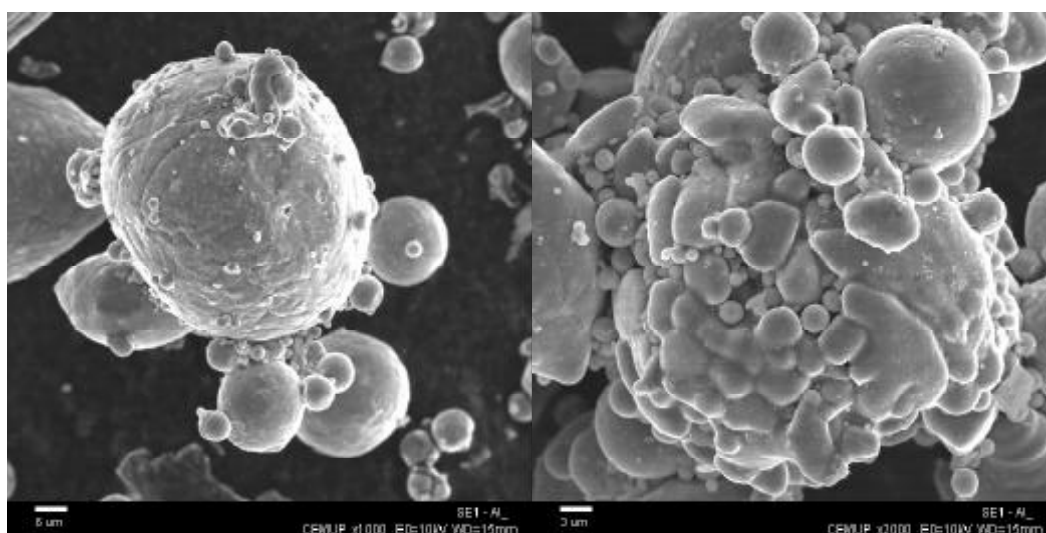
As partículas de alumínio da classe grossa G (granalha) exibem poros e cavidades que são quase visíveis à vista desarmada (figura 4.2). A má qualidade destas partículas contribui significativamente para o surgimento de defeitos sob a forma de macroporos no compósito consolidado. As imagens SEM ampliadas mostram que as partículas de alumínio da classe G foram obtidas de aparas de alumínio obtidas por corte, sendo visível que a superfície sofreu deformação plástica (figura 4.2b). Permitem ainda identificar os processos de fabricação das partículas de alumínio das classes  $F_1$  e  $F_2$ . A classe  $F_1$  pela sua regularidade morfológica foi atomizada em gás (figura 4.3a). Neste processo, o metal fundido é disperso por um gás em expansão, formando partículas esféricas com uma ampla distribuição de tamanhos. Quanto maior for o tempo de solidificação maior é o grau de esferoidização. A aglomeração de partículas e formação de satélites que se vê na imagem da figura 4.3b é provocada pela falta de controlo da turbulência e reentrada de partículas finas na zona de atomização [German, 1994]. É possível produzir uma grande variedade de formas desde flocos planos, elipsóides, ligamentos, esferas e aglomerados através do controlo do sobreaquecimento e outras variáveis do processo.



(a)

(b)

**Figura 4.2** Partícula de alumínio da classe G vista com diferentes ampliações em SEM: (a) Com baixa ampliação observam-se cavidades e poros profundos; (b) Com elevada ampliação verifica-se que a superfície se encontra plastificada.

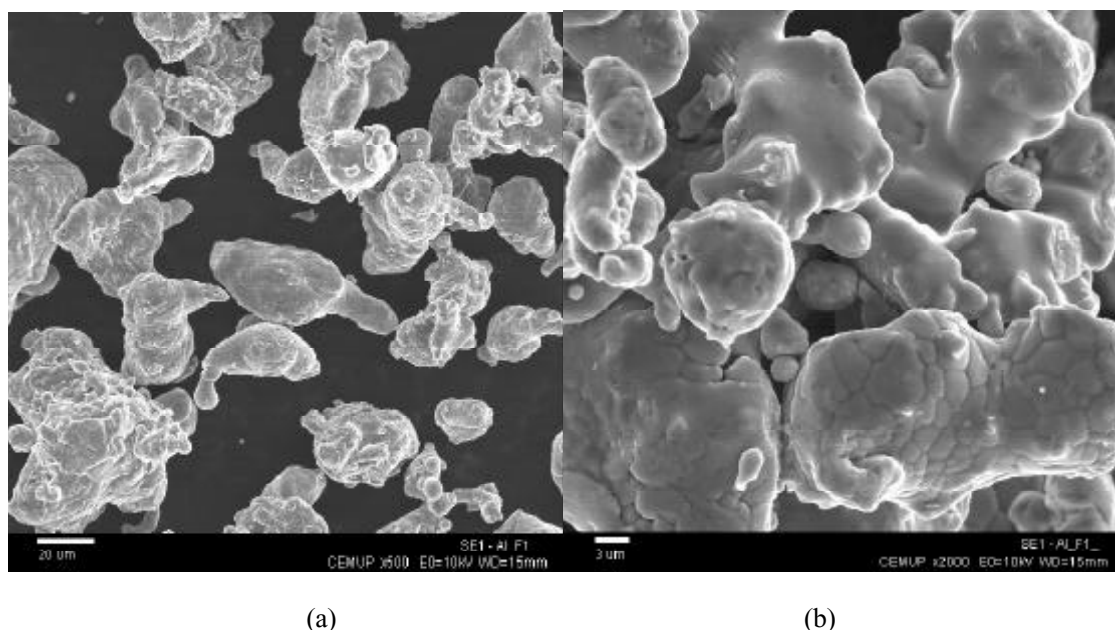


(a)

(b)

**Figura 4.3** Imagens SEM das partículas de alumínio da classe F<sub>1</sub> obtidas por atomização em gás: (a) Pó formado sob boas condições de controlo do fluxo; (b) Aglomeração e formação de satélites abundante significa uma certa deficiência no controlo do fluxo junto ao bico de pulverização.

A irregularidade de forma das partículas de alumínio  $F_2$  (imagens de SEM da figura 4.4) indica que o processo de fabrico terá sido provavelmente a atomização em água. O processo é semelhante à atomização em gás, excepto no que respeita ao rápido arrefecimento das partículas que origina uma forma irregular e um aspecto rugoso. A principal variável de controlo do processo é a pressão.



**Figura 4.4** Imagens SEM das partículas de alumínio da classe  $F_2$  obtidas por provável atomização em água, em que o rápido arrefecimento origina partículas irregulares e rugosas. A diferença entre as imagens em (a) e (b) reside apenas no grau de ampliação que está indicado no canto inferior esquerdo.

#### 4.1.2.2 Geometria das partículas (análise quantitativa de imagem)

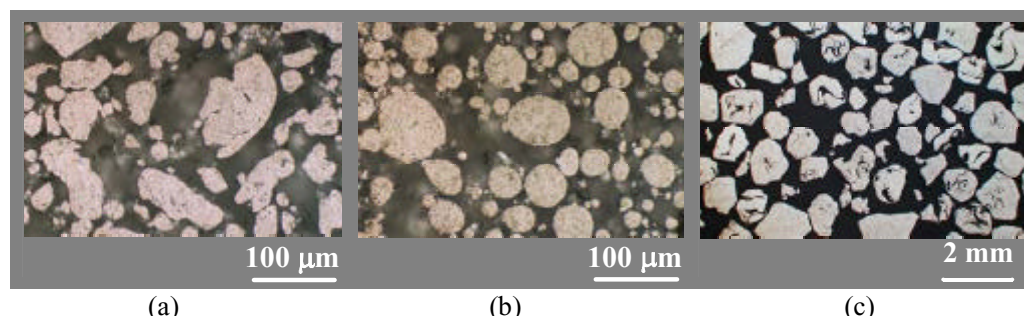
A materiografia quantitativa, baseada em imagens obtidas por microscopia óptica, permitiu determinar alguns dos parâmetros quantitativos característicos da geometria das partículas de alumínio que estão apresentados na tabela 4.3. Na figura 4.5 pode observar-se secções planas polidas de três compósitos de matriz epoxídica formulados com diferentes classes de alumínio.

**Tabela 4.3.** Características principais das classes de pó de alumínio ensaiadas.

	Classe Fina (F)		Classe Grossa (G)
	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	
<b>Forma da partícula</b>	Esferoidal regular	Esferoidal irregular	Esferoidal com cavidades e poros
<b>Índice de forma</b>	1.6	1.5	1.64
<b>Esfericidade*</b>	0.61	0.66	0.53
<b>Diâmetro médio equival. (em massa)**</b>	33.5 µm**	45.5 µm**	1400 µm

\* Estes dados foram obtidos por processamento de imagem e análise quantitativa realizadas no CEMUP (Centro de Materiais da Universidade do Porto), usando o software PAQI.

\*\* Determinada num analisador por dispersão de raios X, SediGraph 5100 V3.2

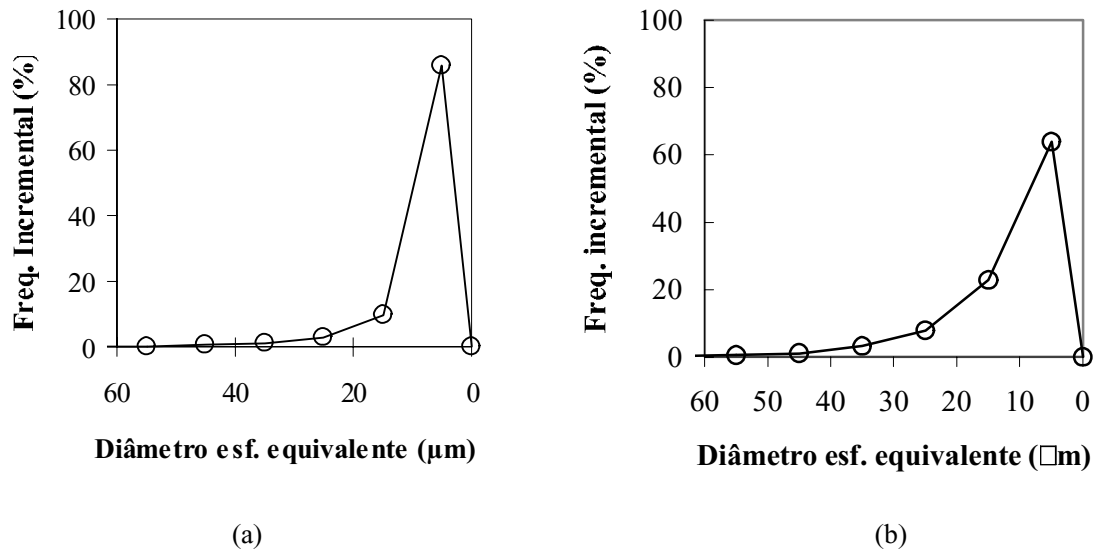


**Figura 4.5** Microfotografias de secções planas polidas de compósitos de matriz epoxídica carregados com: (a) alumínio da classe F<sub>2</sub>; (b) alumínio da classe F<sub>1</sub>; (c) alumínio da classe grossa G.

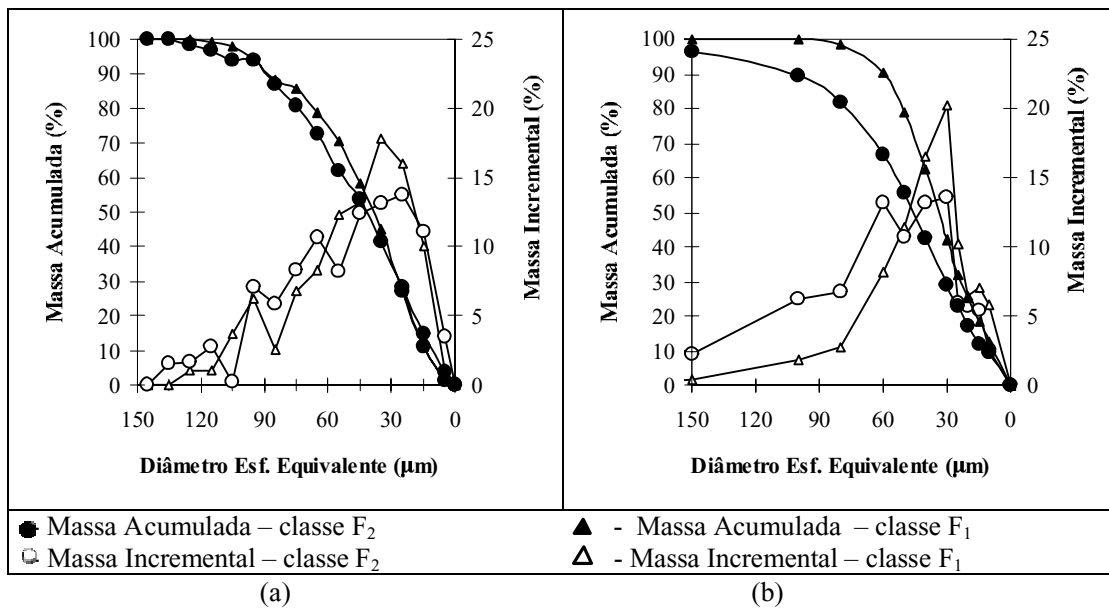
#### 4.1.2.3 Distribuição granulométrica das classes finas de alumínio

A análise quantitativa de imagem, baseada no método de Cruz-Orive referido na secção 3.3.4.2 (ver Anexo III) [Weibel, 1980], revela que as partículas F<sub>1</sub> apresentam uma população de partículas pequenas muito numerosa e as partículas F<sub>2</sub> exibem uma distribuição de partículas mais dispersa que F<sub>1</sub> (figura 4.6).

A análise granulométrica realizada num granulómetro por dispersão de raios X permitiu determinar a distribuição acumulada e incremental em massa das partículas do pó de alumínio das duas classes (figura 4.7a). Os diâmetros esféricos equivalentes médios foram de 33.5 µm e 45.5 µm para as classes F<sub>2</sub> e F<sub>1</sub>, respectivamente.



**Figura 4.6** Distribuição acumulada e incremental (em número) das partículas de pó de alumínio, medida através de microscopia quantitativa e aplicando o Método de Cruz-Orive, das classes: (a)  $F_1$  e; (b)  $F_2$ .



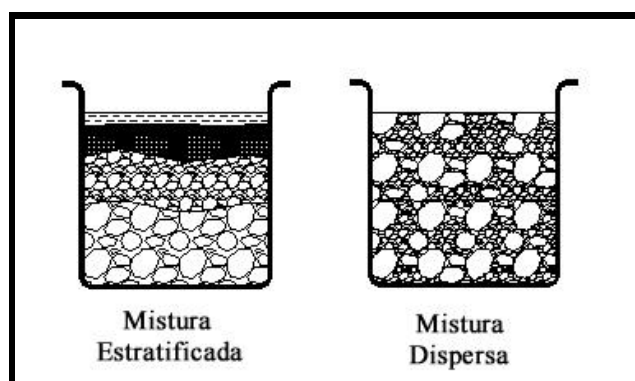
**Figura 4.7** Distribuição acumulada e incremental (em massa) das partículas do pó de alumínio das classes  $F_1$  e  $F_2$  estimada através de: (a) Granulómetro de dispersão por raios X; (b) Análise quantitativa microscópica baseada no método de Cruz-Orive.

Os ensaios realizados directamente no granulómetro por dispersão de raios X e os estimados por análise quantitativa de imagem mostram que a distribuição granulométrica das duas classes  $F_2$  e  $F_1$  de partículas de alumínio é aproximadamente semelhante (figura 4.7). No método de análise quantitativa

de imagem, as diferenças entre as duas classes de alumínio são menores que no método do granulómetro. No entanto, numa perspectiva global, ambas comprovam que a massa das partículas em  $F_2$  está mais regularmente distribuída por uma gama de tamanhos mais ampla, enquanto em  $F_1$  a distribuição em massa concentra-se mais nos tamanhos pequenos. Comparando as duas metodologias, o método do granulómetro baseado na determinação directa da distribuição de tamanhos oferece, à partida, mais fiabilidade que o método indirecto de análise quantitativa de imagem, designadamente pelo pressuposto da esfericidade das partículas na aplicação do modelo de Cruz-Orive.

#### 4.1.3 Técnica de processamento das misturas de partículas metálicas com resinas

Nas misturas dos partículas metálicas em resinas com tempos de cura reduzidos, pode não ser possível obter os elevados graus de empacotamento registados nos correspondentes ensaios com misturas dos pós metálicos em água, devido à significativa diferença de viscosidades entre as resinas epoxídicas e a água que é de três ordens de grandeza (1/1000 mPa.s). No entanto, esses ensaios permitiram seleccionar, rapidamente, as misturas de pós mais favoráveis em termos de empacotamento. Baixas concentrações de alumínio e misturas de pós com uma ampla distribuição de tamanhos, aumentam a propensão para se obter, no material consolidado, uma distribuição heterogénea e estratificada de tamanhos de grãos ao longo da altura, situando-se os maiores na parte inferior do corpo vazado. A figura 4.8 mostra padrões extremos típicos de misturas de partículas com diferentes granulometrias.



**Figura 4.8** Padrões estratificados e dispersos que revelam comportamentos típicos extremos de misturas de materiais com diferentes distribuições granulométricas.

O padrão de mistura estratificado é explicado pela lei de Stokes que estabelece que o processo de sedimentação de esferas, que caem livremente sob a influência da gravidade através de um meio viscoso, é caracterizado por uma velocidade constante dada por:

$$V = [g \cdot D^2 (\gamma_a - \gamma_b)] / 18 \cdot \mu \quad (4.1)$$

em que:

V – velocidade em cm/s;

g – aceleração da gravidade em cm/s<sup>2</sup>;

D – diâmetro da esfera;

$\gamma_a$  - massa específica do material da esfera em g/cm<sup>3</sup>;

$\gamma_b$  - massa específica do meio dispersante em g/cm<sup>3</sup>;

$\mu$  - viscosidade em poises.

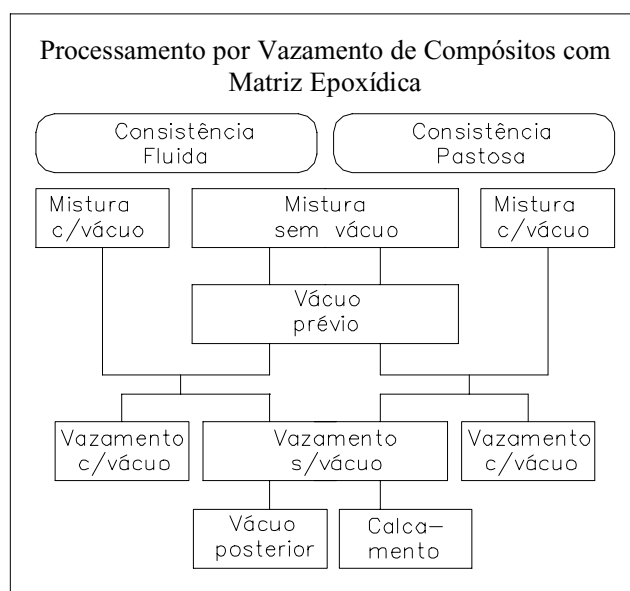
Verifica-se que em condições de igualdade dos outros parâmetros, a velocidade de queda é aproximadamente proporcional ao quadrado do tamanho das partículas metálicas. Neste contexto, sucede que as partículas grossas descem rapidamente por acção da gravidade, fluindo a resina no sentido inverso e arrastando as partículas de pó mais fino para a parte superior. Esta acção é intensificada quando se utiliza vibração e vácuo para remoção do ar aprisionado na massa. As bolhas de ar fluem no sentido ascendente fomentando o deslocamento das pequenas partículas para a parte superior. Baixas concentrações de alumínio contribuem para a estratificação e a heterogeneidade, embora, por outro lado, melhorem o enchimento e a reprodução de detalhes. Concentrações muito elevadas de alumínio tornam a mistura excessivamente viscosa, dificultando o enchimento, e originando uma massa porosa devido à dificuldade ou impossibilidade de remoção do ar (figura 4.9).



**Figura 4.9** Peça com elevada porosidade. A porosidade constitui uma das grandes dificuldades no processamento de resinas, com especial incidência em resinas com elevadas concentrações de partículas ou fibras.



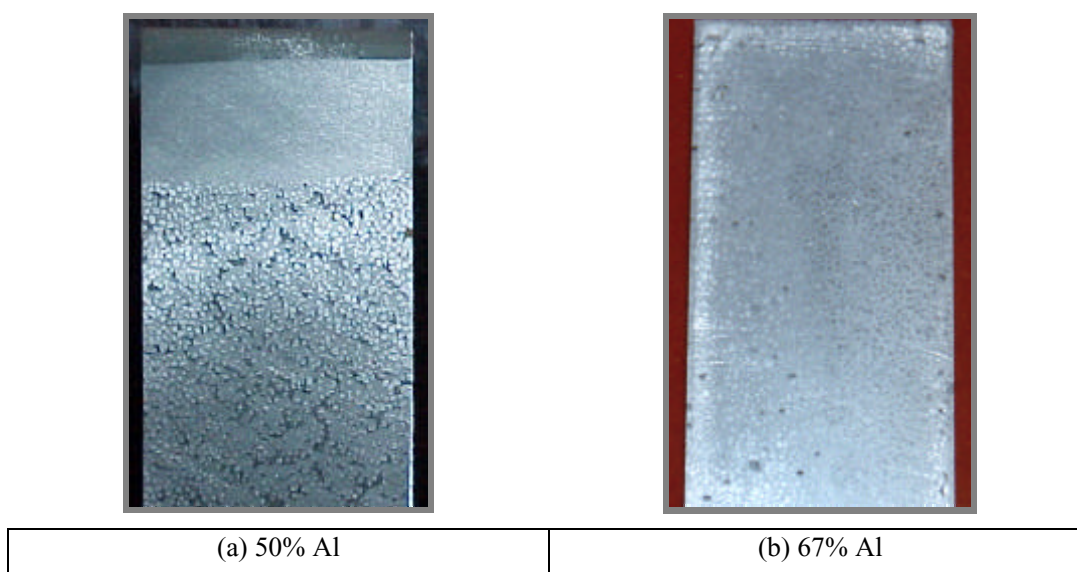
Para se obter um compósito com propriedades optimizadas, não basta actuar na formulação da mistura (composição, tamanho, forma e distribuição das partículas), mas será também necessário optimizar os procedimentos durante a mistura e o vazamento do compósito. Dependendo dos equipamentos de vácuo disponíveis, constatou-se neste estudo que há basicamente dois tipos possíveis de processamento recomendáveis, que se aplicam às misturas fluidas e às misturas de consistência pastosa, respectivamente (figura 4.10). Se o equipamento permite o vazamento em vácuo, há garantia nos dois casos de se obterem resultados mais fiáveis. Nas misturas fluidas, a aplicação de vácuo após o vazamento, em formulações com ampla distribuição de tamanhos de partículas, deve ser feita em períodos limitados de tempo a fim de evitar a estratificação da mistura em altura. Isto é, deve aplicar-se o vácuo só durante o tempo mínimo que assegure a remoção do ar. O processo que envolve misturas fluidas pode ser altamente mecanizado.



**Figura 4.10** Processamento por vazamento de sistemas de resina epoxídica carregadas com pós metálicos e ou reforçadas com fibras, baseado na fluidez.

A solução ideal aponta para que todo o processo de mistura e vazamento sobre o molde se realize em vácuo. Neste caso, deve assegurar-se um mínimo de fluidez para que a mistura seja realizada automaticamente pelo misturador mecânico e se faça um bom enchimento do molde. O processamento de formulações viscosas exige procedimentos predominantemente manuais, já que a mistura e o enchimento do molde apresentam dificuldades acrescidas devido à elevada viscosidade e à tendência

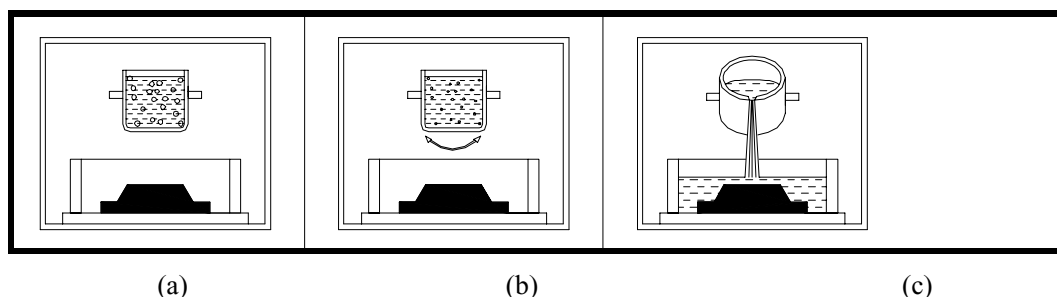
para a retenção de ar. Para concentrações muito elevadas de alumínio, em que a consistência é do tipo pastoso, com fluxo muito reduzido, quando a mistura for vazada à pressão ambiente deve ser calcada em camadas sucessivas e utilizada vibração para reduzir o ar retido. Não deve ser aplicado vácuo posteriormente, pois este iria provocar a formação de bolhas de ar sem possibilidades de fluir até à superfície, devido à elevada viscosidade da massa, especialmente em espessuras elevadas (superiores a 30 mm). No entanto, esta solução não é fiável e os resultados, em geral não são satisfatórios (figura 4.11).



**Figura 4.11** Compósitos carregados com mistura de classes de partículas de alumínio (F1 e G), em que foi aplicado vácuo após o vazamento: (a) Com uma fracção de 50% de alumínio obtém-se um processamento fácil, mas com uma estratificação bem visível. Os pontos escuros são espaços entre as partículas grossas contendo resina com deficiência de partículas finas; (b) Com uma fracção de 67% de alumínio obtém-se um material mais homogéneo. Surgem pequenos poros devido à consistência pastosa da mistura com a resina e à má qualidade das partículas da classe G. Os pontos escuros são macroporos.

O vazamento em vácuo constitui, pois, uma necessidade para assegurar bons resultados, evitando a repetição de vazamentos, tempo perdido e um consumo excessivo de matéria prima de elevado preço. No presente estudo foram desenvolvidos compósitos com concentrações elevadas de aditivos, logo exibindo elevadas viscosidades, o que impossibilitou a realização de mistura mecânica em vácuo. Desenvolveu-se, entretanto, uma técnica específica que está representada na figura 4.12, em que se descreve esquematicamente o procedimento mais correcto para se obter uma mistura homogénea, com reduzido teor de porosidade, quando se utilizam cargas metálicas elevadas.

A ideia básica consiste em criar condições de vácuo que não só eliminem o ar no interior da câmara, mas também no interior da resina líquida antes e durante o vazamento. Este procedimento irá permitir que o material do molde apresente boa integridade física, um bom desempenho mecânico e uma superfície útil do molde isenta de defeitos, designadamente bolhas de ar. O procedimento que assegurou resultados reprodutíveis, foi o seguinte:



**Figura 4.12** Novo método de processamento de resinas utilizando o vazamento em vácuo: (a) primeira desgasificação; (b) segunda desgasificação com agitação; (c) vazamento.

**1** - Numa primeira fase, a seguir ao processo de mistura dos constituintes, o ar é retirado em vácuo (figura 4.12a). Nesta primeira fase há uma formação abundante de espuma e o recipiente deve ter uma altura adequada a permitir a sua ascensão (superior a 4 vezes a altura da massa líquida);

**2** - O material é vazado no recipiente de vazamento (caso o anterior não seja adequado) e colocado novamente em vácuo. O ar retido em pequenas bolhas durante o processo de mistura sofre expansão formando bolhas maiores que ficam aprisionadas no interior devido à elevada viscosidade. Há necessidade de promover a agitação da massa líquida de forma a facilitar o movimento das bolhas até à superfície (figura 4.12b). É recomendável um intervalo de tempo superior a 30 minutos para que seja possível a expulsão de uma quantidade significativa do ar retido. A extracção do ar é interrompida cerca de 15 minutos antes do vazamento, em vácuo, para estabilizar a mistura (figura 4.12c);

**3** - O vazamento deve ser feito lentamente para promover a extracção de algumas bolhas residuais.

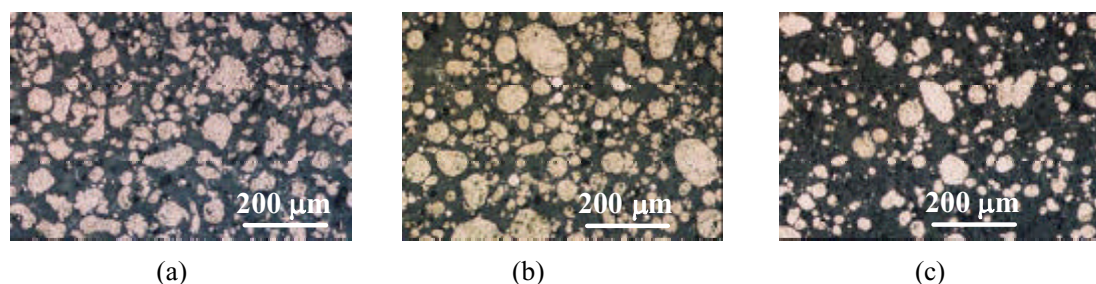
Este método provou funcionar com bons resultados, mesmo em resinas com cargas e viscosidades elevadas, sendo mínima a probabilidade de surgirem macroporosidades (que são críticas quando situadas na superfície funcional do molde).

O efeito das cargas metálicas sobre as condições de processamento manifesta-se não só na viscosidade, mas também no tempo de cura, que é cerca de 60% mais longo nas resinas não carregadas.

#### **4.1.4 Capacidade de empacotamento das partículas de alumínio na matriz epoxídica**

A capacidade de empacotamento das partículas de alumínio na matriz epoxídica é quantificada pela fracção volumétrica de partículas de alumínio na matriz epoxídica,  $V_p$ , máxima. As capacidades de empacotamento de partículas de alumínio em meio aquoso são equivalentes às que se verificam em resina. No entanto, devido à maior viscosidade da resina, os tempos de sedimentação de partículas de alumínio das classes F, são mais longos, o que poderá originar densidades de empacotamento mais reduzidas em resinas mais viscosas e com tempos de cura baixos. É o que sucede com o compósito BF que apresenta uma capacidade de empacotamento máxima de partículas de alumínio de 39.5% (o compósito AF apresenta uma capacidade de 45%.)

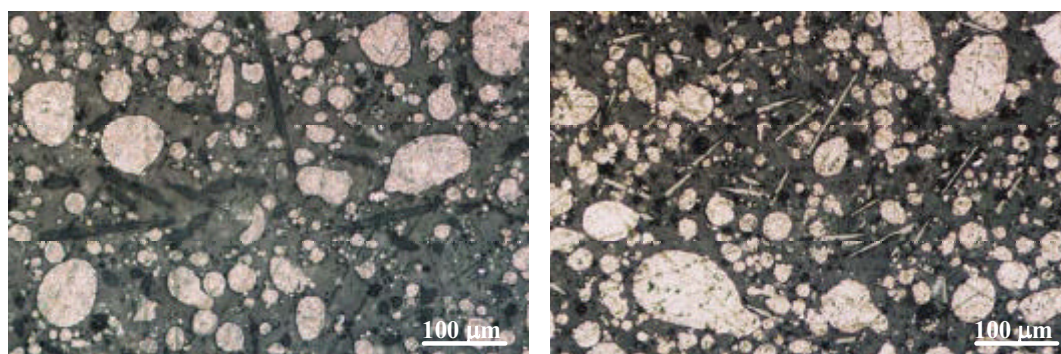
Nas formulações com partículas das classes F há a registar uma limitada capacidade de empacotamento nos compósitos. A menor dimensão das partículas origina uma elevada área específica,  $A_v$ , que exige, portanto, um maior consumo de resina para a molhagem e dispersão do pó metálico. O sistema C (pré-carregado) exhibe uma fracção volumétrica de alumínio bem reduzida, apenas 34%. Comparando estes três sistemas verificamos que há uma redução de 12% e 19% na capacidade de empacotamento dos sistemas B e C, respectivamente, quando comparados com o sistema A. Em compósitos com misturas de classes de partículas de alumínio, do tipo  $G_2$ , é possível obter fracções volumétricas de alumínio de 60%, com fluidez aceitável. Uma concentração de 67% corresponde a uma consistência já francamente pastosa. A figura 4.13 mostra fotomicrografias, da distribuição das partículas das classes  $F_1$  e  $F_2$  nos sistemas epoxídicos A e C, que permitem formular uma avaliação qualitativa dessa distribuição.



**Figura 4.13** Fotomicrografias das partículas de alumínio da classe fina F, embebidas nas resinas epoxídicas: (a) no sistema A com partículas F<sub>2</sub>; (b) no sistema A com partículas F<sub>1</sub>; (c) no sistema C com partículas F<sub>1</sub>, no estado fornecido. Neste último, a densidade de empacotamento é claramente mais baixa.

#### 4.1.5 Processamento de compósitos com fibras moídas

A mistura de fibras moídas com resinas requer cuidados especiais, sendo a capacidade de empacotamento inferior à obtida com materiais na forma granular [Sims, 2000; Smith, 2000]. No processamento manual, para cargas médias obtém-se, em geral, uma consistência pastosa, a qual exige da parte do operador uma certa habilidade e experiência a fim de obter um bom processamento e um material curado com um nível de porosidade aceitável. A retenção do ar constitui um dos maiores problemas de processamento das resinas carregadas com fibras. As dificuldades de processamento aumentam com a fracção volumétrica de fibras, com o aumento do respectivo comprimento e com a sua relação comprimento/diâmetro. Os ensaios com fibras de vidro e carbono com comprimentos de 1 e 3 mm mostraram que o processamento manual é difícil, devido à formação de consistências pastosas sem escoamento, mesmo para baixas concentrações, pelo que esta classe de fibras foi posta de parte. Neste contexto, a investigação foi dirigida para as formulações com fibras moídas (ver figura 4.14). Em relação à fibra de vidro, a fibra de carbono apresenta um processamento mais difícil. Este comportamento deve-se, principalmente, ao facto da área específica  $A_v$  das fibras de carbono ser mais elevada do que a das fibras de vidro. Outro facto que deve ser assinalado é o reduzido preço das fibras de vidro relativamente às fibras de carbono.



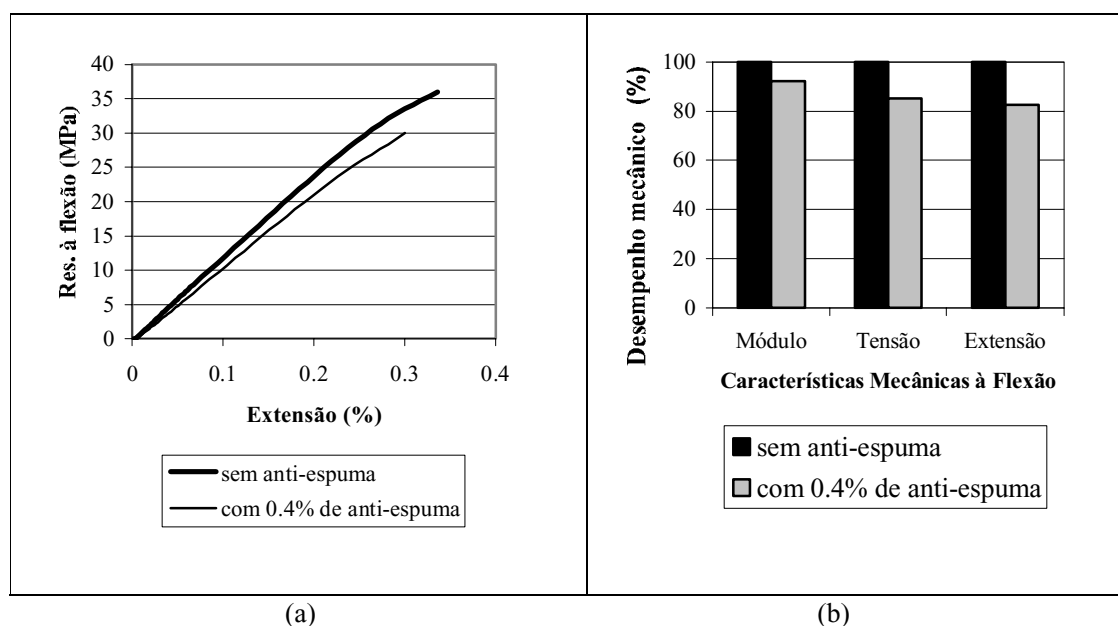
(a)

(b)

**Figura 4.14** Resinas epoxídicas reforçadas com: (a) Alumínio ( $F_1$ ) e fibra de vidro moída, AFV; (b) Alumínio ( $F_1$ ) e fibra de carbono moída, AFC. Em ambas as formulações a fracção volumétrica de alumínio é de 38.5% e a de fibras de 4%.

#### 4.1.6 Anti-espuma

Os resultados da adição de um agente anti-espuma durante o processamento das resinas revelaram uma degradação das características mecânicas das mesmas, que se resumem numa redução da resistência à flexão de 15%, do módulo de elasticidade de 8% e da extensão após ruptura de 17% (figura 4.15). A água, presente no agente anti-espuma, degrada a qualidade da resina devido à afinidade desta com os grupos hidroxilos dos anéis epoxídicos. Segundo estudos conduzidos por vários investigadores [Kellas et al., 1991], os mecanismos associados à degradação das propriedades de compósitos de matriz polimérica devido à presença de água são: a plastificação da matriz; degradação da interface matriz-fibra; modificação do estado de tensões térmicas residuais especialmente na interface matriz-fibra. A utilização de agentes anti-espuma, na medida em que interferem negativamente no processo de cura e qualidade final do compósito, deve ser evitada e substituída pela utilização de vácuo.



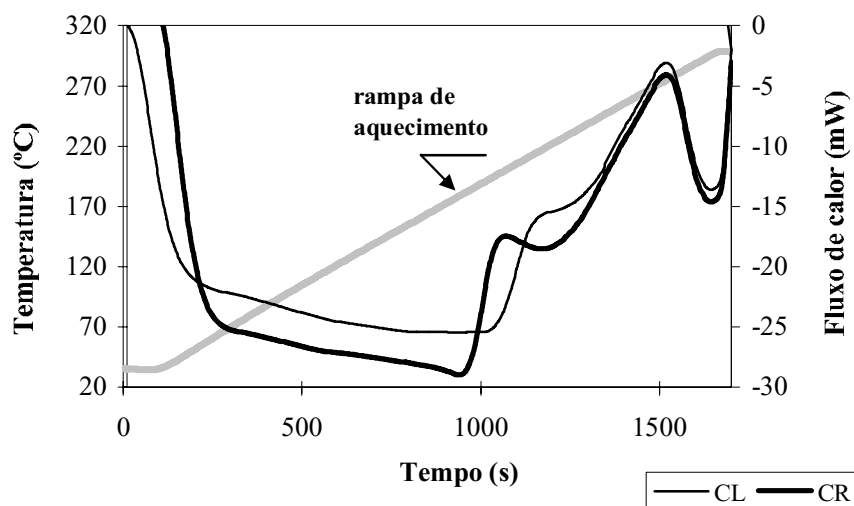
**Figura 4.15** Influência do agente anti-espuma nas propriedades mecânicas do sistema epoxídico A carregado com alumínio: (a) Curva tensão-extensão; (b) Gráfico de colunas para visualização da redução do desempenho mecânico.

#### 4.1.7 Ciclo de cura. Ensaio de DSC

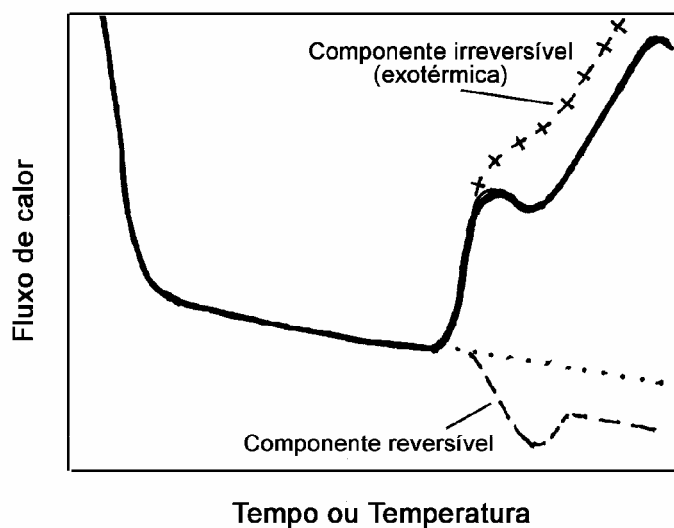
A transição vítrea que ocorre nos polímeros amorfos ou nas regiões amorfas de polímeros parcialmente cristalinos está associada a um aumento da capacidade calorífica, no modo de aquecimento, sendo claramente assinalada por um degrau no sinal, da amostra devido à melhoria do movimento molecular do polímero [Hatakeyama e Quinn, 1994].

Das análises DSC aplicadas às amostras do sistema epoxídico A, uma curada através do ciclo típico (CL) e a outra através de um ciclo de cura rápido (CR) resultaram as curvas da figura 4.16. Como se pode observar no gráfico desta figura, a partir dos 60°C obtém-se um patamar estacionário que define a linha de base da capacidade calorífica. Próximo de 200°C, regista-se uma reacção exotérmica que é provocada pela cura residual. No termograma de DSC, a exotérmica residual (sinal irreversível) mascara efectivamente a transição vítrea (sinal reversível) e torna difícil identificá-la do sinal de fluxo de calor total [Parker, 2000]. O pequeno degrau que surge no lado ascendente da curva da exotérmica residual indica provavelmente a localização da transição vítrea, a qual resulta do efeito subtractivo da sobreposição da curva ascendente exotérmica com o degrau correspondente à transição vítrea (ver figura 4.17). A curva a tracejado (–) representa o sinal reversível do fluxo de calor que é função da

capacidade calorífica. A curva a tracejado (+) representa o sinal irreversível do fluxo de calor (reacção exotérmica de cura residual).



**Figura 4.16** Curvas DSC do sistema epoxídico A curado com dois ciclos de cura diferentes (CL - cura convencional lenta; CR - cura rápida).



**Figura 4.17** Curva DSC do sistema epoxídico A em que se procura mostrar de uma forma esquemática a separação das transições térmicas. A curva a cheio representa o fluxo de calor total.



Assumindo que os pontos médios dos patamares do degrau da curva da figura 4.16 representam a Tg média aproximada, obtemos o valor de 210°C para o sistema epoxídico de cura rápida e o valor de 225°C para o sistema epoxídico de cura lenta. Mesmo que estes valores não estejam muito correctos pelas razões já citadas de sobreposição das curvas, o termograma mostra claramente, através dos desfazamentos das duas curvas exotérmicas residuais, que o sistema de cura rápida (indicado na secção 3.3.5.1) apresenta uma extensão mais reduzida de cura do que o sistema de cura lenta. Estas curvas funcionam como uma espécie de impressão digital do estado de cura atingido.

Como se viu no fluxograma típico de uma resina epoxídica, as regiões de transição vítrea e da exotérmica correspondente à cura residual estão perfeitamente separadas e esta última desaparece após a cura total (figura 3.6). O elevado nível de reticulação e a presença de grupos polares aromáticos na estrutura molecular do sistema epoxídico A, restringe os movimentos de reposicionamento das macromoléculas durante a transição vítrea, dificultando a realização de uma cura total e provocando o efeito de sobreposição das transições térmicas referidas no material curado.

A cura incompleta de resinas epoxídicas deve ser evitada, pois os grupos que se mantêm reactivos podem reagir com outras substâncias ambientais como, por exemplo, a humidade, originando a degradação das propriedades do sistema polimérico. Pode-se concluir que, embora o ciclo de cura rápido seja muito atractivo para as aplicações de prototipagem rápida, permitindo a execução de moldes em tempos mais reduzidos, a cura é mais incompleta, podendo originar a degradação prematura do material do molde.

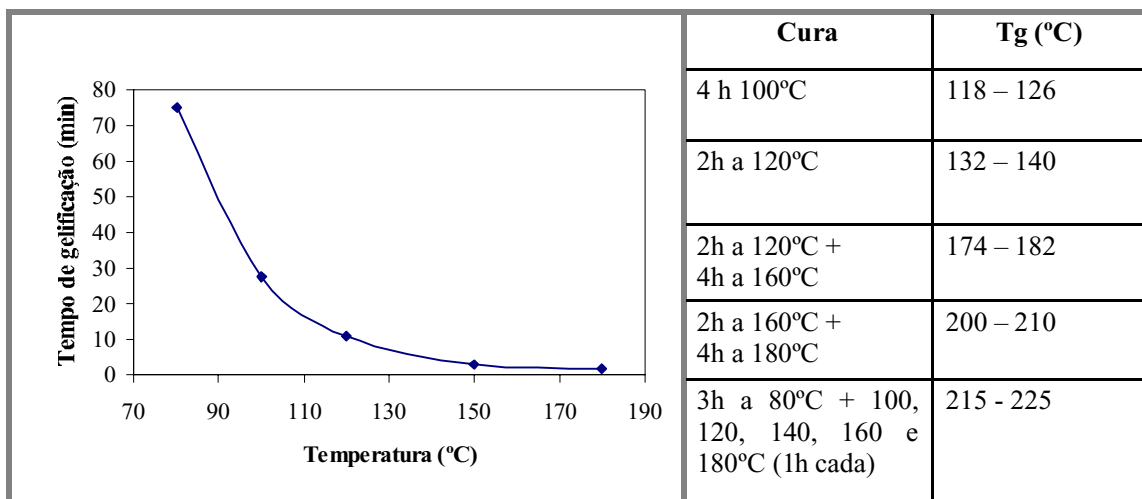
#### **4.1.8 Patamar de temperatura máxima de pós-cura (sistema A)**

O patamar de temperatura de pós-cura a 200°C, segundo o ciclo térmico recomendado pelo fabricante do sistema epoxídico A, foi testado nos intervalos de 30, 60 e 90 minutos, tendo-se verificado uma melhoria das características mecânicas para os intervalos de tempo mais elevados. Este facto revela que é necessário aplicar um tratamento mais prolongado a alta temperatura quando se pretender um material mais densamente reticulado, a que corresponderá uma Tg superior. Este tempo de permanência à temperatura máxima de cura depende ainda do volume da peça, devendo garantir uma homogeneidade térmica e a respectiva cura completa. Por outro lado, deve ter-se em atenção que altas temperaturas podem também provocar a decomposição de ligações covalentes. A altas temperaturas, o processo de formação de novas ligações compete com o processo de destruição estrutural.

Simultaneamente, as tensões térmicas originadas pelo processamento e a rigidez da estrutura molecular influenciam a fragilidade do material curado.

De uma maneira geral, a história térmica da matriz termoendurecível é baseada na dependência de tempo e temperatura e tem uma influência significativa nas propriedades finais. O fabricante do sistema A teve a amabilidade de fornecer fichas do produto relativamente ao tempo de gelificação e Tg, das quais foram extraídos os dados indicados na figura 4.18.

O tratamento de cura indicado pelo fabricante baseia-se em considerações económicas e de eficiência aplicáveis a situações gerais. Em situações específicas, o utilizador deverá ajustar os parâmetros de cura para otimizar o processo. Adoptou-se para todos os provetes um patamar de 90 minutos à temperatura máxima de 200°C.



**Figura 4.18** O tempo e a temperatura controlam as fases de gelificação e transição vítrea durante o processo de cura (sistema A) [Vantico Ltd Publicity, 2001].

#### 4.1.9 Porosidade

Através do método de análise pontual foi avaliada a porosidade microscópica (não observável à vista desarmada), tendo-se obtido os resultados indicados na tabela 4.4.

O método V3 (vazamento em vácuo) provou ser o mais eficiente em reduzir os níveis de porosidade das resinas compósitas. Como se pode ver, para o mesmo tempo de desgasificação, os compósitos

híbridos apresentam níveis de porosidade mais elevados, como era de esperar, devido à presença das fibras.

A macroporosidade nos moldes que surge à superfície é altamente comprometedora da sua funcionalidade. Esta porosidade introduz defeitos superficiais nas peças vazadas que podem levar à rejeição do molde. Também se constatou, neste caso, que o método V3 é de todos os métodos o mais fiável, pois reduz a probabilidade de surgir esse tipo de defeito.

**Tabela 4.4** Fracção volumétrica percentual de poros nos compósitos de matriz epoxídica, obtida pelo método de análise pontual.

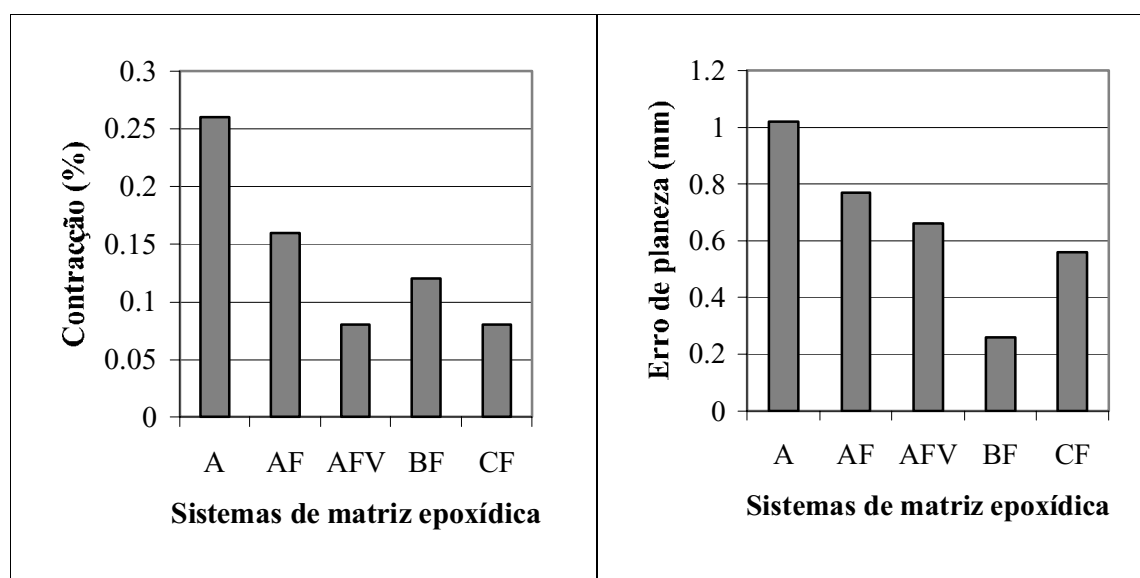
Fracção volumétrica de poros (%)					
	Compósitos carregados com Al			Compósitos híbridos	
Compósito-Método	AF-V1	AF-V2	AF-V3	AFC-V3	AFV-V3
Poros com área > 3 $\mu\text{m}^2$	4.2	3.4	2.7	5.1	4.8
Poros com área > 200 $\mu\text{m}^2$	0.52	0.39	0.37	0.53	0.42

#### 4.1.10 Controlo dimensional e geométrico durante a cura

O processo de cura introduz tensões internas de que resultam distorções geométricas no molde completamente curado. No caso particular das resinas carregadas utilizadas para o fabrico de moldes e para além de outros factores intrínsecos à natureza da resina e processo de cura, há factores determinantes como os seguintes:

- Evolução gradativa do processo de cura do molde da superfície exterior para o interior, dependendo das espessuras do molde (devido ao gradiente térmico);
- Assimetria geométrica do molde, provocada pela morfologia das zonas moldantes;
- Heterogeneidade microestrutural do compósito. As zonas ricas em resina curam precocemente em relação às zonas ricas em alumínio;
- Tensão superficial na superfície livre da resina e deformação da superfície junto aos cantos e paredes verticais da caixa do molde.

O sistema A apresenta uma forte tendência para sofrer empenos durante a cura, embora a adição de alumínio reduza significativamente este efeito (figura 4.19). A maior complexidade microestrutural desta resina agravada pela elevada temperatura de cura, origina provavelmente uma maior heterogeneidade estrutural e fragilidade. Os sistemas B e C apresentam maior estabilidade dimensional e geométrica durante o processo de cura, como se pode ver na tabela 4.5. As fibras, devido à sua baixa concentração, exibem fraca influência no comportamento físico do compósito.



**Figura 4.19** Análise dimensional e geométrica dos sistemas de matriz epoxídica durante o processo de cura: (a) contração; (b) erro de planeza numa área de 150x100 mm.

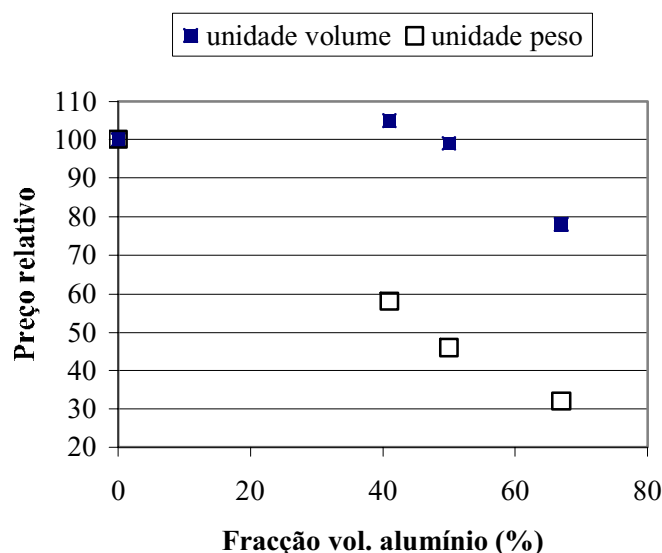
**Tabela 4.5** Contração linear e erro de planeza dos sistemas epoxídicos A, B e C carregados com alumínio (AF, BF e CF), durante o processo de cura.

Sistemas epoxídicos	AF	BF	CF
Fracção vol. Al (%)	41	41	33.6
Variacção linear (%)	-0.16	- 0.12	- 0.08
Erro de planeza em 150x100x6 (mm)*	0.77	0.26	0.56

\*ver Anexo IV

#### 4.1.11 Custos

A adição de cargas de alumínio tendo como objectivo a redução de custo não é certamente uma boa solução, pois que, embora o preço do alumínio, em peso, seja mais reduzido do que o da resina, o mesmo já não sucede relativamente aos preços em volume que atingem valores muito próximos. Tomando como referência 100, o preço do sistema epoxídico A (sem carga), apresenta-se no gráfico da figura 4.20 e na tabela 4.6, os custos dos respectivos compósitos com diferentes fracções volumétricas de partículas de alumínio.



**Figura 4.20** Preços, por unidade de volume e unidade de peso, de compósitos de base epoxídica A com diferentes fracções volumétricas de partículas de alumínio, tomando como referência o valor 100, custo da resina sem carga.

**Tabela 4.6** Preços em valor absoluto (euros) por unidade de peso (Kg) e volume (dm<sup>3</sup>).

Sistemas epoxídicos e compósitos derivados	Preço (€)/Kg	Preço (€)/dm <sup>3</sup>
A	21.5	23.5
B	21	25
BF	13.5	25
AG2 (V <sub>f</sub> = 50%)	11	21
AF	12.5	22.5
AG2 (V <sub>f</sub> = 67%)	7.5	16.7
CF	19	32

Por outro lado, as firmas fornecedoras disponibilizam resinas já pré-carregadas que atingem preços significativamente mais elevados, tornando a solução de compra de resina e pó de alumínio separados uma solução atraente para os consumidores. Comparando as três resinas estudadas, carregadas com pó da classe fina, verifica-se que o custo por unidade de volume do sistema CF (pré-carregado) apresenta um agravamento de cerca de 45% e 28% em relação ao preço final do sistema equivalentes AF e BF, respectivamente.

## 4.2 COMPORTAMENTO MECÂNICO E TÉRMICO DE COMPÓSITOS EPOXÍDICOS COM PARTÍCULAS DE ALUMÍNIO E FIBRAS MOÍDAS

No reforço com partículas ou fibras pode prever-se a transferência de algum do esforço aplicado à fase dispersa com a consequente melhoria do desempenho mecânico. No entanto, a existência ou não desta melhoria depende basicamente da força de ligação na interface matriz-partícula.

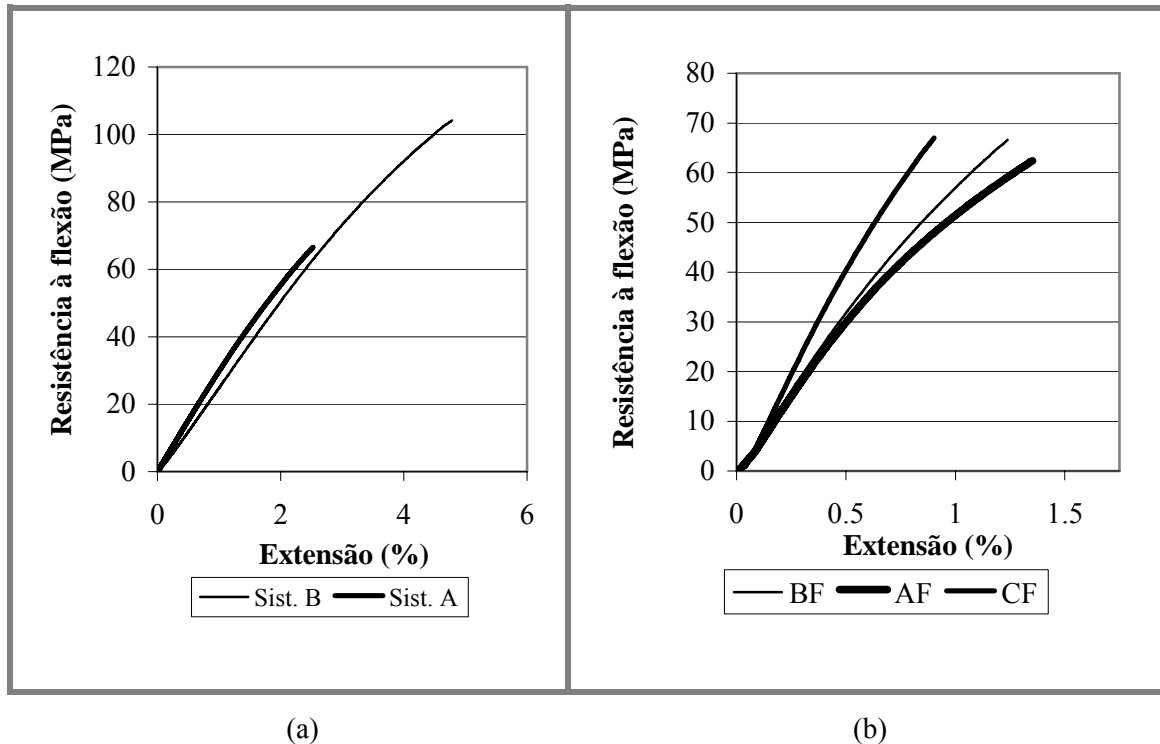
Os resultados obtidos nos ensaios não devem ser tomados como valores muito rigorosos dos materiais compósitos estudados, como é corrente quando se trata de materiais homogêneos e relativamente estáveis, como as ligas metálicas, em geral. Na realidade, as resinas termoendurecíveis são muito reactivas, ao contrário, por exemplo, dos termoplásticos. O tempo e a temperatura de armazenamento das resinas, as condições ambientais durante e após o processamento de cura, a duração e complexidade da cura que leva vários dias a completar (designadamente nas resinas de alta temperatura) e a heterogeneidade típica destes materiais, podem influenciar significativamente os resultados dos ensaios mecânicos. Dado que a finalidade dos ensaios é de índole comparativa, adoptou-se o método de ensaiar os provetes de diferentes materiais, sempre que possível, em simultâneo, mesmo na condição de, por vezes, se estar a repetir ensaios já anteriormente realizados.

### 4.2.1 Tenacidade e resistência ao impacto de compósitos epoxídicos carregados com alumínio

As partículas de reforço de forma granular tendem a reduzir ou a impedir o escoamento do material da matriz na sua vizinhança, diminuindo a capacidade de deformação e aumentando a rigidez e a dureza do material. Como se pode ver na figura 4.21a, o sistema B apresenta uma resistência e capacidade de deformação superior ao sistema A não carregado, à temperatura ambiente. A fragilidade deste último é derivada da alta densidade de reticulação e rigidez da sua estrutura molecular.

A carga de alumínio afecta de modo diferente o comportamento destes sistemas epoxídicos (figura 4.21b), resultando compósitos com características mecânicas próximas. Quando a carga metálica de alumínio contém partículas G (Mistura), aumenta a rigidez do sistema epoxídico, mas à custa da redução significativa da resistência (formulações designadas “mistura” no gráfico da figura 4.22). A adição de alumínio da classe F, provoca uma diminuição brusca da resistência do sistema B, ao contrário do que acontece com o sistema A em que a resistência é pouco afectada. Isto revela que a

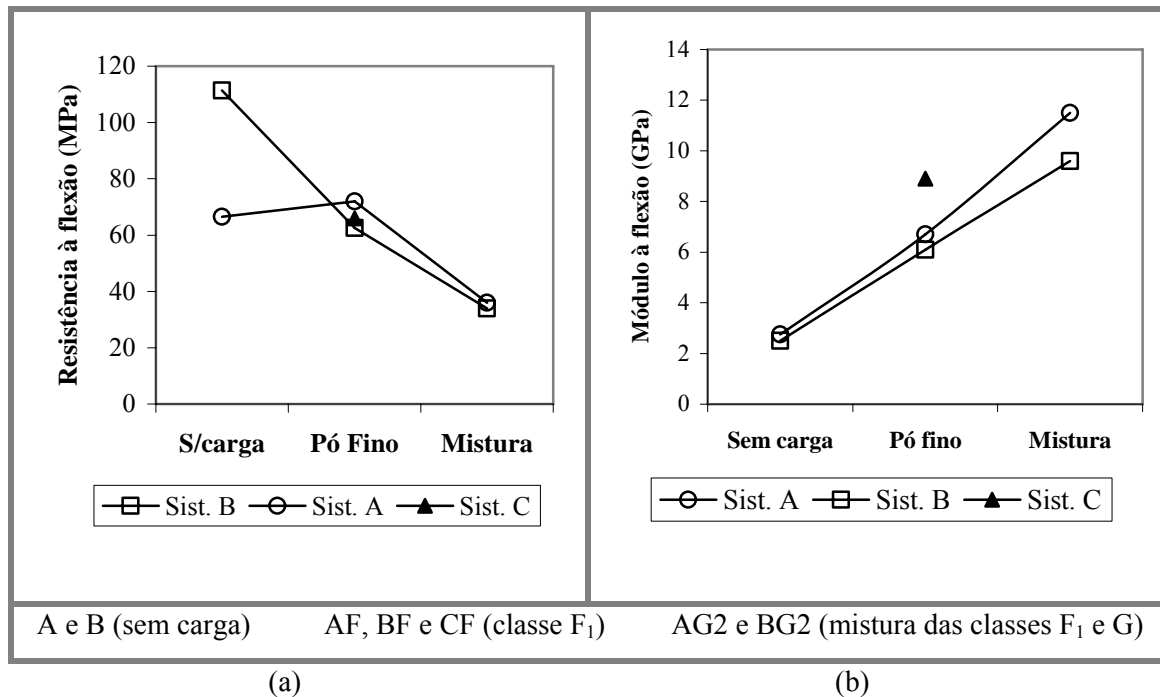
resistência da ligação da interface no sistema A é suficiente para equilibrar a redução da secção da componente polimérica causada pela introdução do alumínio.



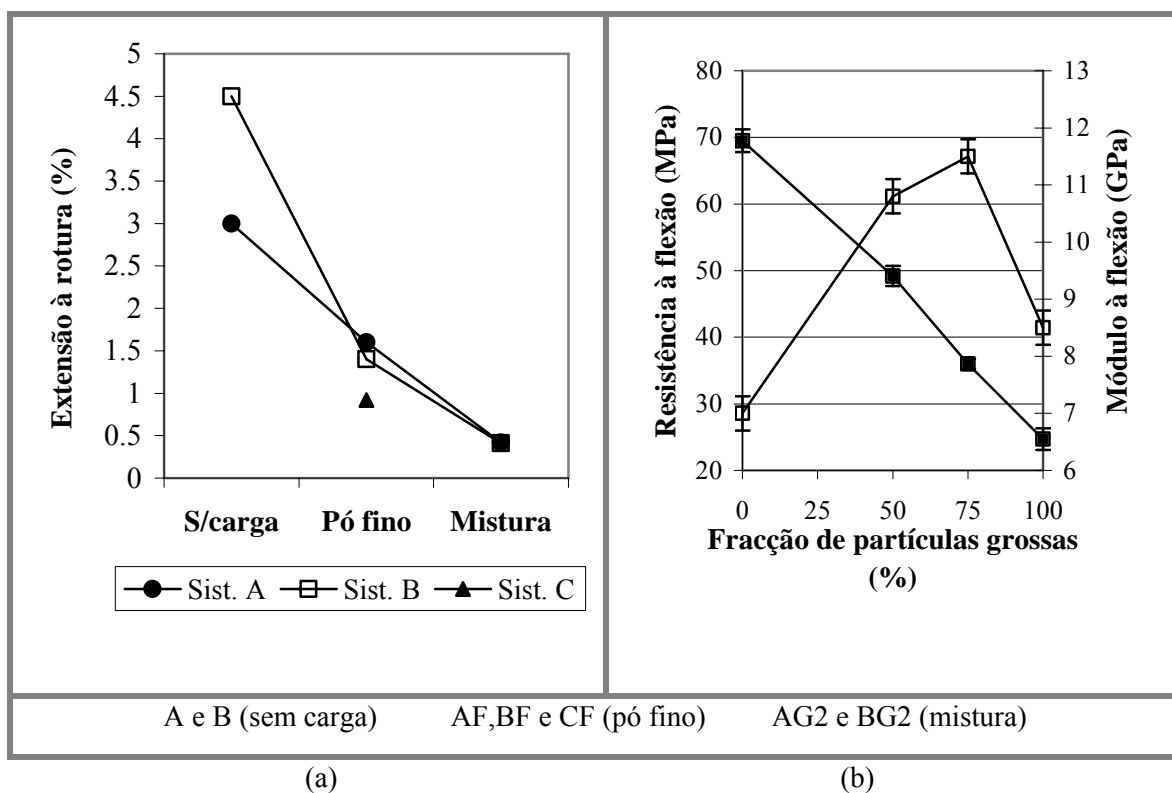
**Figura 4.21** Curvas tensão/ deformação de ensaios à flexão de sistemas epoxídicos: (a) não carregados A e B; (b) carregados com partículas de alumínio AF, BF e CF.

Nas misturas com resinas, as classes de partículas F promovem mais resistência nos compósitos respectivos que as classes de partículas G, mas o ganho obtido no módulo elástico fica mais reduzido (figura 4.22b). A figura 4.23a mostra que a capacidade de deformação resultante da adição de partículas de alumínio nas misturas é afectada negativamente. A extensão à rotura decresce substancialmente de 3 e 4.5% (sistemas A e B sem carga, respectivamente) para valores de 1.3% nas formulações com carga fina e cerca de 0.4%, nas formulações com misturas de cargas de alumínio. O sistema C (pré-carregado) apresenta um comportamento semelhante ao dos sistemas A e B, embora exiba um módulo superior.





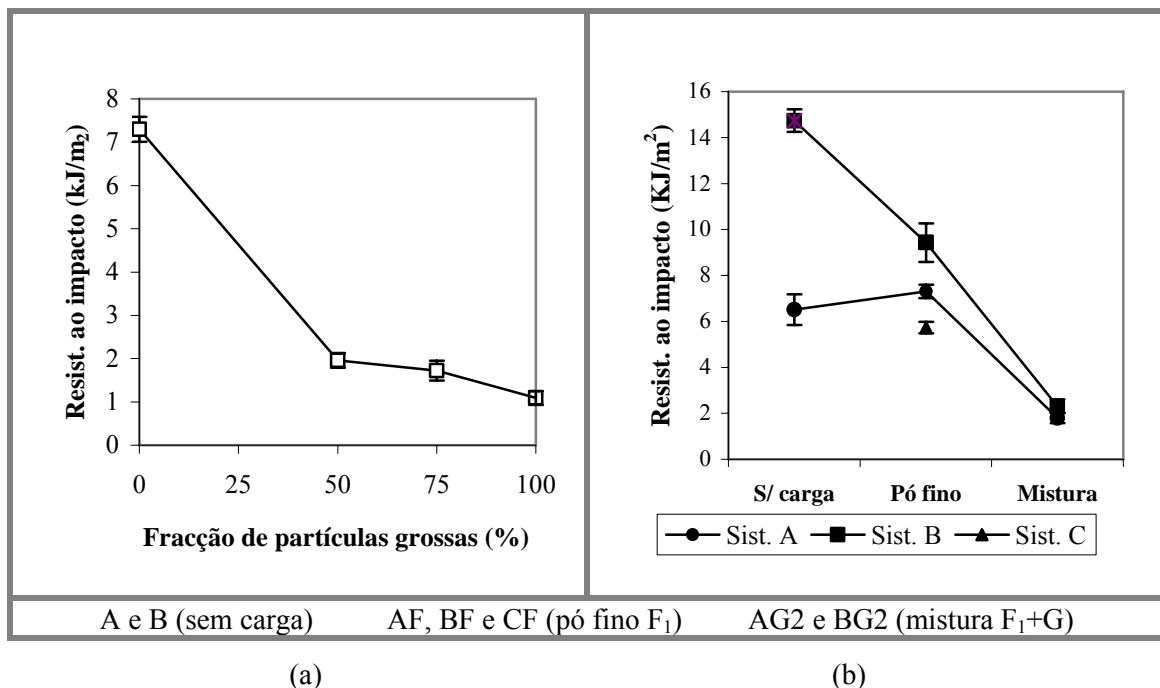
**Figura 4.22** Efeito das cargas de alumínio no desempenho mecânico do compósito: (a) resistência à flexão; (b) módulo elástico à flexão. A mistura refere-se à formulação com uma fracção volumétrica de alumínio de 50% e uma fracção de partículas grossas  $X_G=75$ .



**Figura 4.23** (a) Variação da extensão à ruptura em função do tipo de formulação dos sistemas A, B e C; (b) Efeito da fracção percentual de partículas grossas no desempenho do sistema A (resistência e módulo à flexão).

A extensão à ruptura é afectada negativamente pela carga de alumínio (figura 4.23a). Ensaio realizados no sistema A, mostram que a rigidez atinge valores máximos para fracções percentuais de partículas grossas  $X_G$  de 50 e 75, mas diminui, quando a fracção é de 100 (figura 4.23b). Nesta última formulação, a ausência de partículas F a preencher os espaços entre as grossas, facilitando a deformação da matriz, explica a diminuição do módulo de elasticidade.

Como a fractura é do tipo intergranular, a transferência de carga é limitada e origina a rotura quando as tensões produzidas no ensaio ultrapassam a combinação da resistência à rotura da resina e as tensões críticas de ligação. Nessa altura o material rompe através do arranque das partículas que se encontram na trajectória de propagação da fenda. Nas formulações com partículas de alumínio da classe G são introduzidas descontinuidades mais pronunciadas na matriz polimérica, reduzindo a capacidade de deformação desta e a resistência ao impacto (figura 4.24). A capacidade de transmissão de esforços de corte através da interface é influenciada também pela área de interface por unidade de volume  $S_v$ . Os grãos mais finos garantem uma estrutura mais homogénea, fazendo com que o efeito negativo sobre o desempenho mecânico possa ser anulado, se a capacidade molhante e adesiva da resina for elevada (caso do sistema A).



**Figura 4.24** Resistência ao impacto de: (a) formulação do sistema epoxídico A com uma concentração de alumínio de 50% e diferentes fracções de partículas grossas (o sistema epoxídico B apresenta um comportamento semelhante ao A); (b) sistemas A, B e C com diferentes misturas de classes de alumínio.

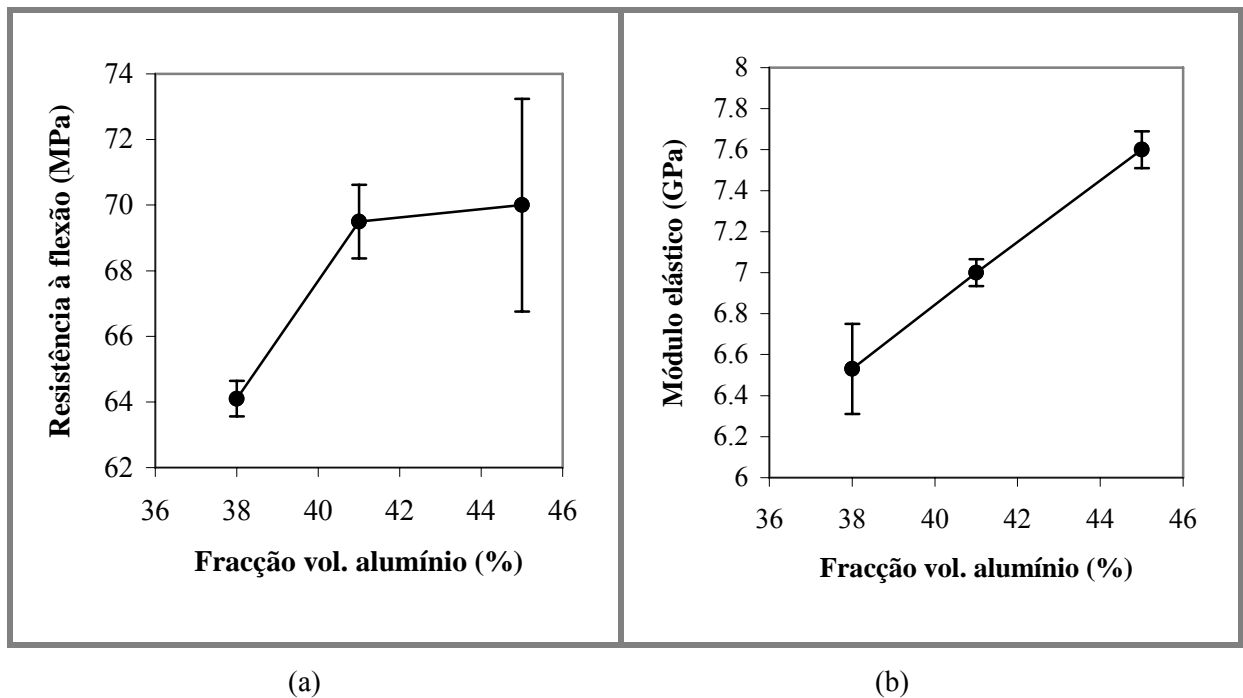
No sistema epoxídico B, a resina sem carga apresenta valores de resistência ao impacto 35% superiores ao das resinas carregadas com partículas de alumínio fino (figura 4.24b). No caso do sistema A, a resistência ao impacto aumentou cerca de 14% com a adição de alumínio, o que certamente tem a ver com uma boa adesão da interface. Como já foi referido, o sistema A apresenta uma estrutura molecular frágil. A adição de partículas de alumínio na matriz introduz um novo mecanismo de dissipação de energia através do arranque das partículas durante a fractura. Esse mecanismo deve influenciar positivamente o comportamento do material e será o responsável pela melhoria da resistência. A estrutura molecular do sistema B é mais flexível e plástica, e a adição de partículas de alumínio diminui a capacidade de deformação, daí resultando que o mecanismo de dissipação de energia residente na interface não é suficiente para contrabalançar o efeito negativo do aumento da fragilidade.

Quando as partículas de alumínio da classe G são substituídas completamente pelas partículas da classe F, há um aumento de cerca de 600% da resistência ao impacto (figura 4.24). Mais uma vez se verifica que a área da interface  $A_v$  influencia o comportamento do material (como é mostrado na secção 4.3.1.3).

O estudo da influência da concentração de alumínio no desempenho mecânico depara com algumas limitações. Não é possível usar concentrações de alumínio reduzidas devido ao efeito de sedimentação. Os resultados do estudo sobre compósitos reforçados com partículas da classe  $F_1$  com as fracções volumétricas de 38, 41 e 45% estão apresentados na figura 4.25.

O aumento da concentração de alumínio origina um crescimento linear do módulo. A resistência à flexão melhora significativamente, quando a fracção volumétrica aumenta para 41%. O compósito com 45% de alumínio, apresenta uma dispersão muito elevada, o que parece indicar que a capacidade de mistura com alumínio está no limite e os defeitos estruturais são mais numerosos e críticos, designadamente a porosidade. Os resultados dos ensaios à flexão e ao impacto são apresentados no Anexo V.

A geometria das partículas, consideradas individualmente, também afecta o desempenho final dos compósitos. Os ensaios realizados com o sistema matricial A, em que foram usadas duas classes finas de partículas de alumínio  $F_1$  e  $F_2$ , com igual concentração de carga, revelam diferenças que podem ser justificadas pela geometria e extensão da interface.



**Figura 4.25** Influência da fracção volumétrica de alumínio da classe  $F_1$  no desempenho mecânico dos compósitos AF: (a) resistência à flexão; (b) módulo elástico.

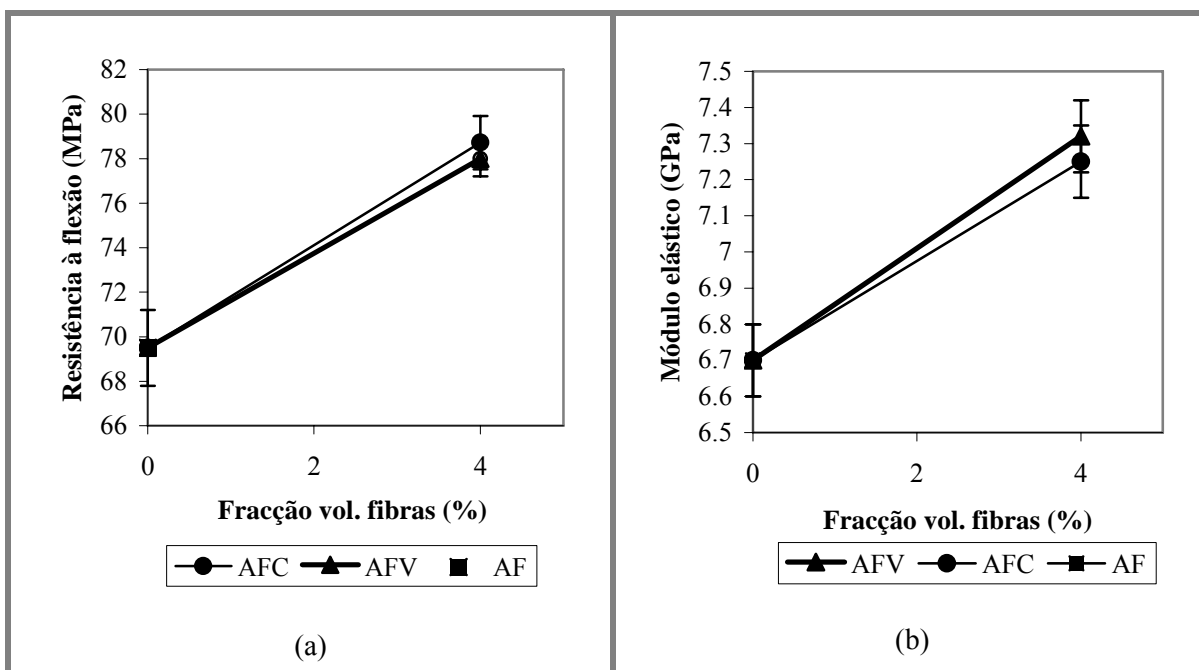
Da análise da tabela 4.7 verifica-se que, embora a mistura da resina com a classe  $F_1$  exiba um processamento mais fácil (viscosidade mais baixa), os compósitos respectivos AF não se diferenciam em termos de resistência à flexão e resistência ao impacto relativamente aos compósitos carregados com a classe  $F_2$  ( $AF_2$ ). A forma mais irregular das partículas  $F_2$ , que origina maior área superficial por unidade de volume, provavelmente explica uma certa tendência para os compósitos  $AF_2$  exibirem melhor resistência ao impacto.

**Tabela 4.7** Características mecânicas do sistema epoxídico A carregado com as classes de alumínio  $F_1$  e  $F_2$ . A fracção volumétrica de alumínio é de 41%.

Classe de alumínio / Compósito	$F_1$ / AF	$F_2$ / $AF_2$
Resist. à flexão (MPa)	69.5±1.7	71.5±2.9
Extensão à ruptura (%)	1.59±0.08	1.55±0.09
Resist. ao impacto Charpy (kJ.m <sup>-2</sup> )	7.3±0.3	7.8±0.4

### 4.2.2 Comportamento mecânico e térmico dos compósitos híbridos reforçados com fibras moídas

De uma maneira geral, a adição de pequenas percentagens de fibras moídas aos compósitos carregados com partículas e alumínio melhora o respectivo comportamento mecânico (figura 4.26). Para fracções volumétricas de 4%, os compósitos com fibras de vidro e fibras de carbono registam ganhos apreciáveis na resistência à ruptura e no módulo elástico. O facto das fibras de carbono apresentarem menor diâmetro que as fibras de vidro, significa que, para a mesma concentração no compósito, o número de fibras de carbono por unidade de volume é mais elevado, o que poderá ser um factor decisivo no aumento da resistência à propagação das fendas, melhorando assim o desempenho mecânico.

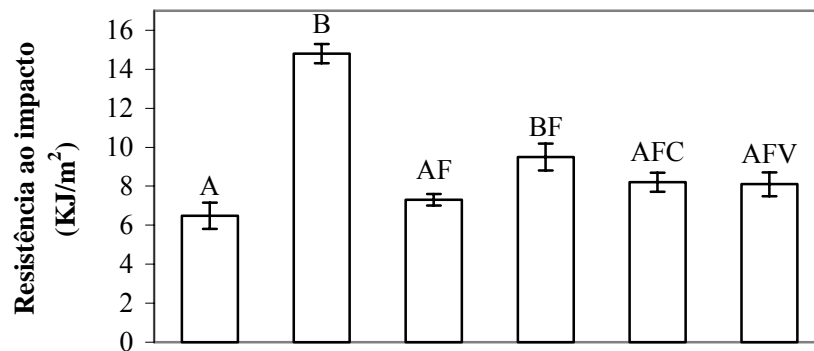


**Figura 4.26** Efeito das fibras de vidro e das fibras de carbono moídas na: (a) resistência à flexão e; (b) módulo elástico dos compósitos de matriz epoxídica A. A fracção volumétrica de partículas de alumínio  $F_1$  é de 41% na formulações sem fibras e de 38.5% nas formulações com fibras.

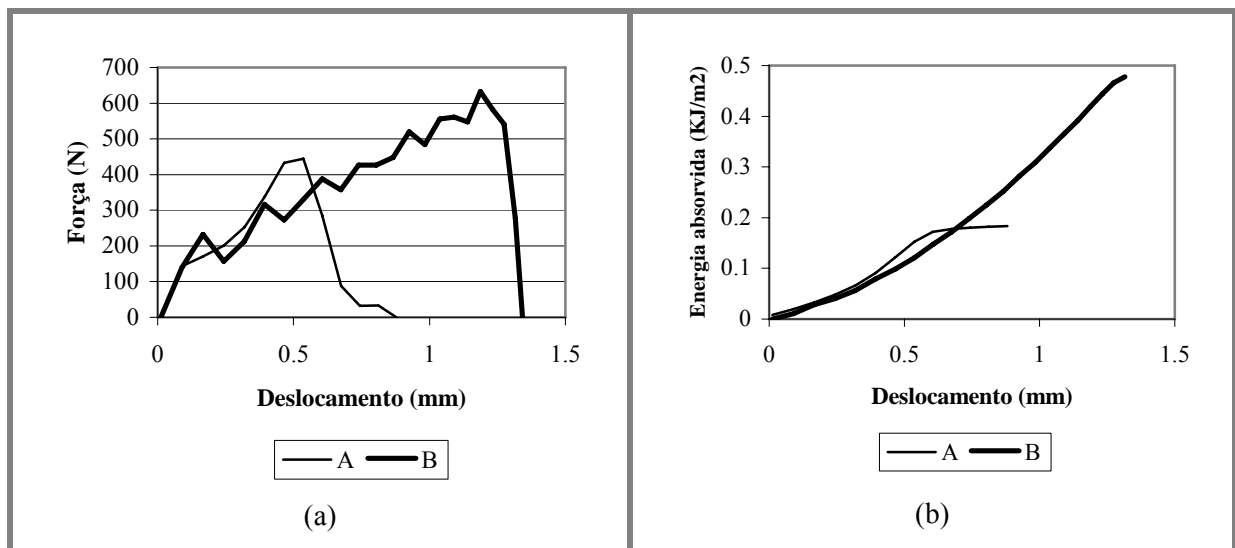
### 4.2.3 Charpy instrumentado

Nos ensaios de Charpy instrumentados, conhecida a massa e a energia cinética do pêndulo no impacto, foi possível calcular aproximadamente as forças correspondentes às acelerações medidas.

Comparando os gráficos dos materiais estudados, verifica-se que a resina epoxídica isolada apresenta o comportamento mais frágil (figura 4.27). A curva força/deslocamento é suave e sem flutuações, o que indica que a fenda se propagou rapidamente sem grandes resistências através do material (figura 4.28a). A atenuação da velocidade do pêndulo é pequena. A curva força/deslocamento é pontiaguda e é caracterizada por uma força máxima de 445 N atingida num percurso de fractura de 0.54 mm. Ao contrário da resina A, a resina B exibe uma resistência ao impacto significativamente mais elevada, com um deslocamento à fractura relativo à carga máxima, aproximadamente duas vezes mais elevado. A deformação plástica na resina B contribui eficazmente como mecanismo de dissipação de energia durante a fractura.



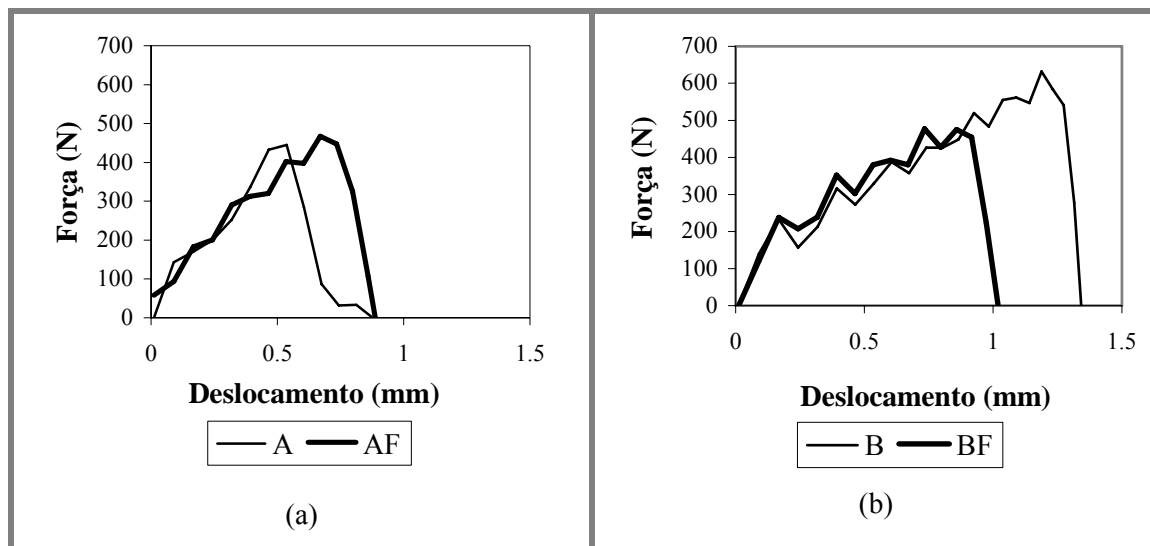
**Figura 4.27** Resistência ao impacto dos diferentes materiais estudados.



**Figura 4.28** Fractogramas característicos do sistemas epoxídicos A e B isolados (a) força/deslocamento; (b) energia absorvida/deslocamento.

Embora seja frequentemente referido que as flutuações observadas no fractograma são o resultado de efeitos dinâmicos, parece que a natureza da fractura, principalmente em sistemas epoxídicos como o B, pode promover também estas flutuações, revelando que a fenda está sujeita a mecanismos retardadores que dificultam a sua propagação.

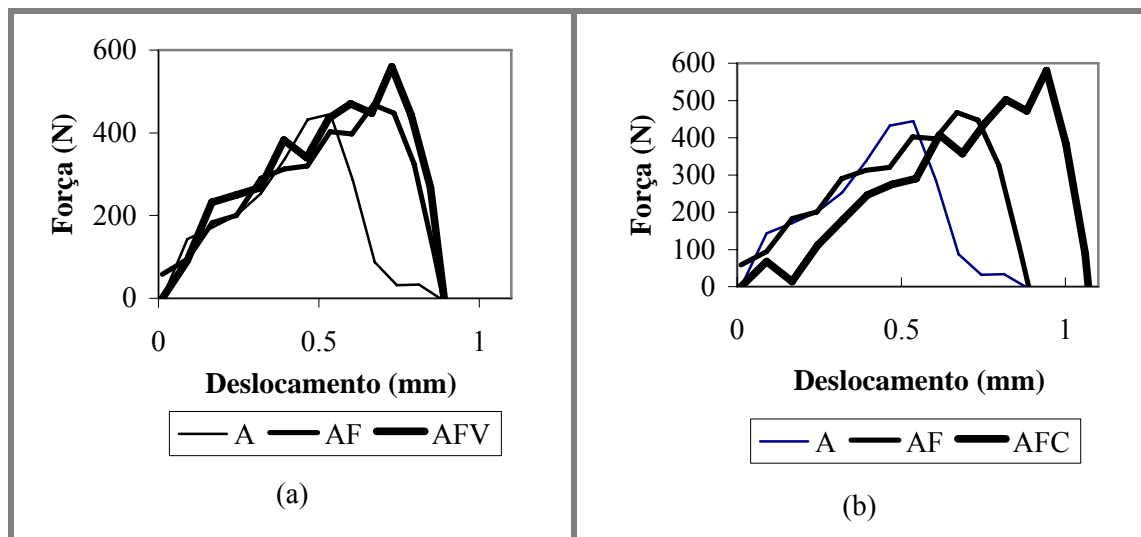
A adição de alumínio ao sistema epoxídico B reduz substancialmente a resistência ao impacto (figuras 4.27 e 4.29b). Este efeito reside no comportamento do material que passa a ser condicionado pela resistência da interface resina/alumínio. A área resistente tem duas componentes: a resina e a interface alumínio/resina (fractura do tipo intergranular). Como a resistência adesiva da interface não consegue compensar a diminuição da área resistente da resina, o material sofre um significativo enfraquecimento da sua resistência.



**Figura 4.29** Resposta típica força/deslocamento dos sistemas isolados e carregados com partículas de alumínio: (a) baseados no epóxido A; (b) baseados no epóxido B.

No caso da resina A, o efeito de adição de alumínio tende a melhorar, embora ligeiramente, a sua tenacidade (figuras 4.27 e 4.29a). A força máxima sofre pouca alteração, mas a energia dissipada durante a fractura é maior. A curva força/deslocamento exhibe agora flutuações periódicas. Estas flutuações revelam que a fase dispersa actua através de mecanismos de interferência na velocidade de propagação da fenda. A adição de partículas de alumínio introduz este mecanismo de interferência que se combina com a resistência da interface.

A adição de fibras introduz mais um mecanismo de dissipação de energia. No entanto, as concentrações são baixas e o comprimento das fibras é reduzido limitando a sua capacidade de reforço. Além disso, surgem regiões de concentração de tensões complexas introduzidas pelas fibras que apresentam uma distribuição aleatória [Mallick, 2000]. Verifica-se que a contribuição para melhorar a resistência ao impacto não é significativa, como se pode ver na figura 4.30. Embora a resistência ao impacto dos compósitos formados com fibra de vidro e fibra de carbono sejam indistinguíveis, os seus fractogramas típicos mostram uma tendência para estes dois compósitos híbridos apresentarem comportamentos diferentes, com o compósito AFC a exibir maior capacidade de deformação. Para a mesma concentração volumétrica, as fibras de carbono são mais numerosas e apresentam uma área de interface mais alta, o que poderá explicar este retardamento no processo de fractura. As fibras de vidro tendem a manter o deslocamento durante a propagação da fractura até atingir a força máxima, característicos dos compósitos apenas reforçados com alumínio.



**Figura 4.30** Fractogramas característicos dos sistemas, tendo em conta a adição de fibras de vidro e de carbono: (a) A, AF e AFV; (b) A, AF e AFC

Os ensaios Charpy simples e instrumentados não garantem grande rigor na determinação de valores quantitativos de resistência dos materiais. No entanto, os testes de impacto instrumentado, ao permitirem monitorizar a resposta carga/tempo, dão preciosas informações sobre o comportamento dos materiais ao impacto, como se pretende mostrar neste estudo. São especialmente úteis em estudos de análise qualitativa para comparar diferentes materiais, com as mesmas dimensões e ensaiados nas mesmas condições e no mesmo equipamento de ensaio.



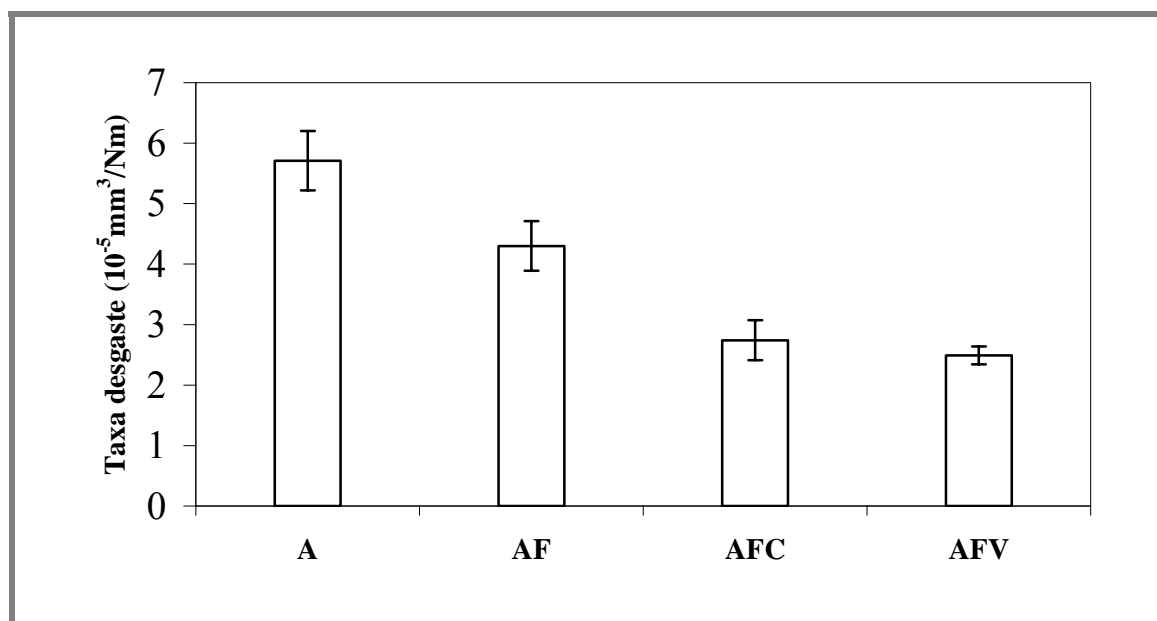
Neste estudo, em que foram ensaiados materiais de base epoxídica destinados a ferramentas de Rapid Tooling, verifica-se que a resistência ao impacto depende de mecanismos de dissipação de energia complexos, sendo certamente a resistência das interfaces um mecanismo importante no controlo da fractura dos compósitos.

#### 4.2.4 Ensaio de desgaste

##### 4.2.4.1 Desgaste abrasivo (Microabrasão por Polimento Metalográfico)

As partículas de carboneto de silício do papel abrasivo actuam como múltiplas ferramentas que desgastam o material a ensaiar. Este desgaste abrasivo depende da dureza dos dois materiais em contacto, das propriedades de corte das partículas duras e da resistência à microfissuração do material mais macio. O teste foi realizado a baixa pressão e lubrificado com água para evitar vibrações e aquecimentos excessivos.

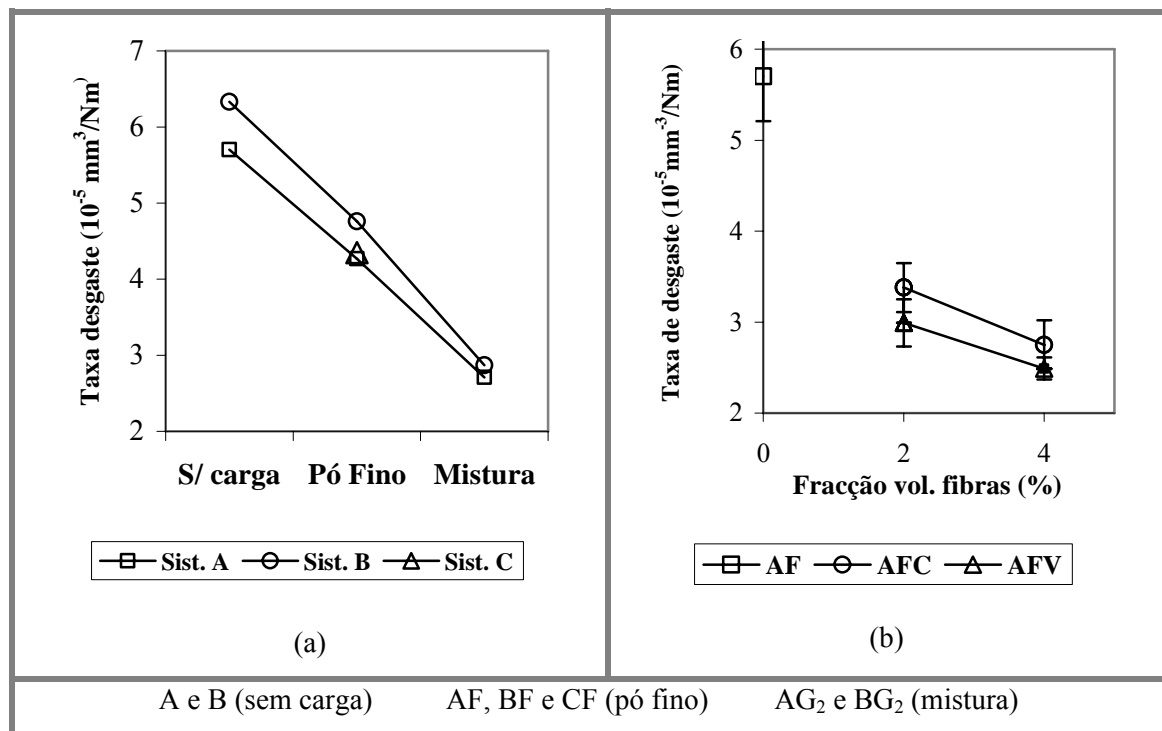
A presença do alumínio nas resinas traduz-se por um decréscimo da taxa de desgaste específica,  $W_s$ , de cerca de 25%, relativamente à resina não carregada, como se pode observar no gráfico da figura 4.31.



**Figura 4.31** Taxa de desgaste específico de diferentes formulações de resinas monolíticas e resinas compósitas.

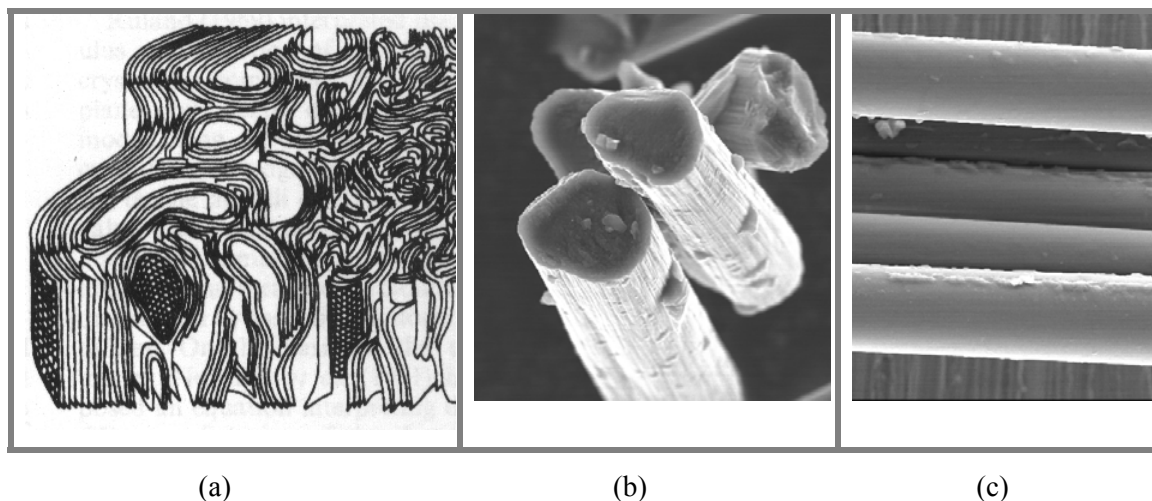
Há uma certa analogia entre o contributo das fibras relativamente à resistência mecânica dos compósitos e o do seu contributo na resistência ao desgaste. Quando um compósito é submetido ao atrito, as fibras próximo da superfície tendem a ficar sujeitos à maior parte da força normal e de atrito [Lancaster, 1968]. Este mecanismo é similar à transferência de carga da resina de mais baixo modulo para as fibras de módulo mais elevado, quando um compósito é submetido a esforços. Como se esperava, acrescentando elementos de reforço como fibras de carbono e vidro moídas, beneficia-se a resistência ao desgaste com um decréscimo de  $W_s$  de 52% e 56%, respectivamente, relativamente à resina isolada (figura 4.31 e Anexo VI.1 e VI.2).

O gráfico da figura 4.32a mostra que os sistemas A, B e C quer isoladamente, quer na forma de compósitos (para formulações de mistura com partículas de alumínio semelhantes), exibem uma taxa de desgaste abrasivo semelhante. O compósito  $AG_2$  ( $X_G = 75$ ) apresenta uma diminuição da taxa de desgaste de cerca 50% relativamente aos sistemas epoxídicos isolados. Este decréscimo deve-se à presença de uma elevada concentração de partículas grossas e aos altos valores de densidade de empacotamento registados.



**Figura 4.32** (a) Comparação da resistência ao desgaste abrasivo dos sistemas epoxídicos isolados A, B e os compósitos carregados com alumínio de matriz epoxídica A, B e C; (b) Efeito da adição das fibras moídas de vidro e carbono na resistência ao desgaste em compósitos AF.

Para as mesmas concentrações, pode afirmar-se que a resistência ao desgaste dos compósitos com reforço de fibras de vidro supera a dos compósitos com reforço de fibras de carbono (figura 4.32b). A explicação para este efeito reside no arranjo microestrutural destes materiais. Enquanto que nas fibras de vidro esta estrutura é homogênea, amorfa e isotrópica (pode considerar-se o vidro como um polímero inorgânico reticulado baseado em silício), as fibras de carbono são constituídas por um empacotamento de finas camadas cristalinas de carbono de tipo aromático (espessuras na escala nanométrica) (figura 4.33). As camadas estão interligadas na direcção longitudinal e transversal, formando colunas ao longo do eixo da fibra, exibindo assim uma estrutura com elevado grau de orientação e com um comportamento claramente anisotrópico [Bennett e Johnson, 1983; Guigon et al., 1984]. Embora as fibras de carbono apresentem uma notável rigidez, exibem uma elevada fragilidade associada à sua estrutura específica, quando comparadas com as fibras de vidro, o que parece explicar o desempenho mais pobre dos compósitos respectivos [Narisawa, 1993].



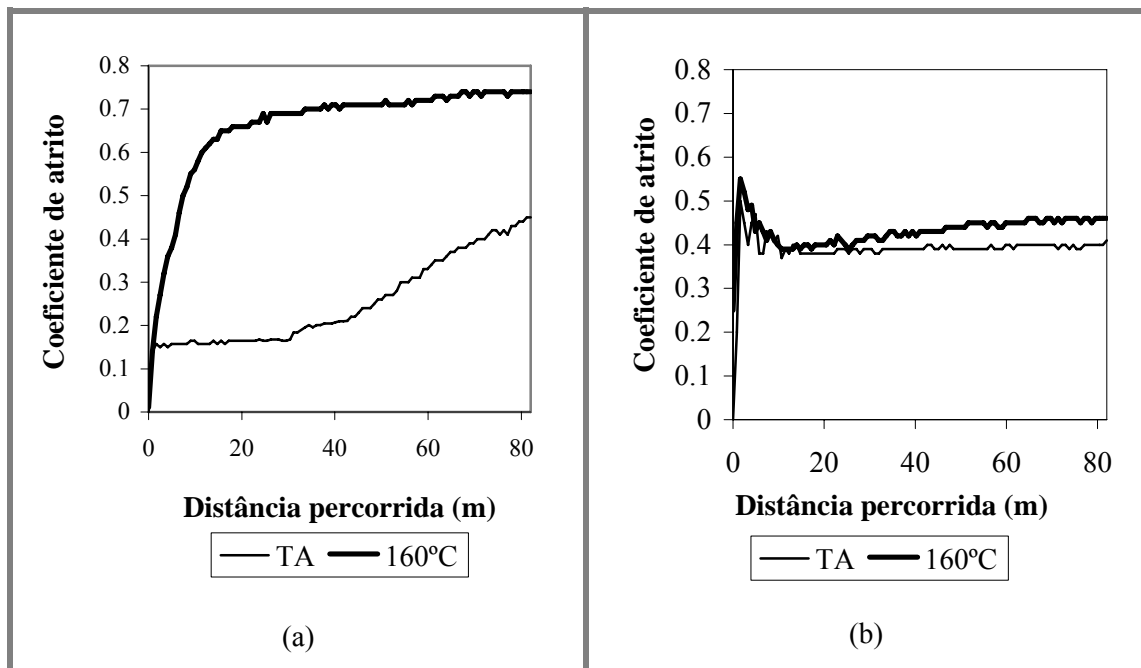
**Figura 4.33** (a) Desenho esquemático da estrutura das fibras de carbono à escala nanométrica [Bennett e Johnson, 1983]; (b) Fibras de carbono em SEM; (c) Fibras de vidro em SEM.

#### 4.2.4.2 Tribómetro alternativo

##### 4.2.4.2.1 Comportamento à fricção

À temperatura ambiente, a resina epoxídica inicialmente apresenta um coeficiente de atrito,  $\mu$ , baixo, de cerca de 0.16 (figura 4.34a). No entanto, após uma distância de escorregamento de 30 m,  $\mu$  começa

a crescer lentamente. Este comportamento deve-se certamente ao amolecimento da resina como resultado dos efeitos da pressão e da temperatura na reduzida região de contacto. Com o aumento de distância de escorregamento e, conseqüentemente da zona de deformação do sulco, a esfera penetra mais profundamente na superfície epoxídica, aumentando a força de fricção [Hagger, 1993].



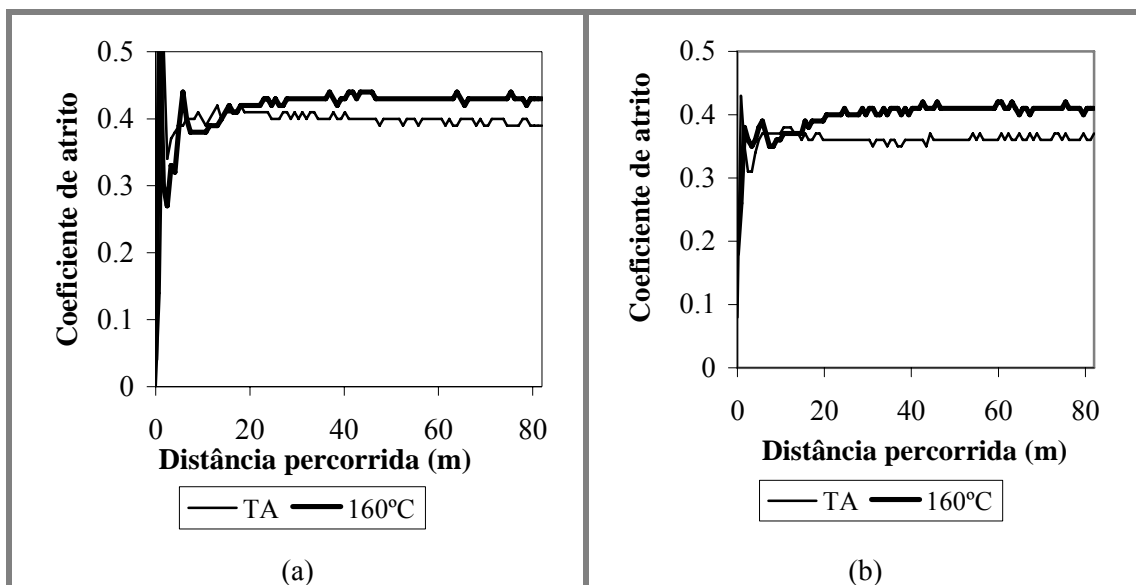
**Figura 4.34** Curva típica do coeficiente de atrito - distância, à temperatura ambiente e a 160°C: (a) sistema A; e (b) compósito AF.

Quando a temperatura sobe até 160°C, o comportamento da resina isolada é significativamente afectado. O coeficiente de atrito inicialmente aumenta abruptamente e, após cerca de 20 metros, a curva tende para um estágio estacionário com o valor de 0.7. A esta temperatura, a camada de resina termicamente afectada aumenta rapidamente, produzindo um aumento na área de contacto real e coeficientes de atrito elevados. As flutuações de curta duração, presentes à temperatura ambiente, mantêm-se a alta temperatura.

A adição de partículas de alumínio ao sistema epoxídico aumenta a rigidez do material. A condutividade térmica, ao aumentar uma ordem de grandeza (ver secção 4.2.8), permite que o calor gerado na área de contacto seja mais facilmente dissipado. O coeficiente de atrito exibe um valor inicial de 0.5, devido à presença do alumínio. O estágio inicial de desgaste é caracterizado por um coeficiente de atrito elevado (com tendência a diminuir com a distância) e flutuações irregulares,

mostrando um comportamento tribológico instável (figura 4.34b). Após uma distância de cerca 20 metros, alcança um estágio estacionário. A 160°C, o comportamento é semelhante, contudo observa-se um ligeiro aumento em  $\mu$ , após 20 metros de distância de escorregamento.

A incorporação de fibras de carbono e vidro mantém o coeficiente de atrito praticamente inalterável (figura 4.35). À temperatura ambiente, o comportamento tribológico instável desaparece. Ambos os compósitos exibem um comportamento semelhante, com um coeficiente de atrito ligeiramente mais elevado para os compósitos de fibra de vidro. A 160°C, o pico inicial e a respectiva instabilidade reaparecem e os estados estacionários atingem um coeficiente de atrito mais elevado. No fim do ensaio, este aumento é de 12% nos compósitos AFC e cerca de 9% nos compósitos AFV, relativamente ao mesmo material à temperatura ambiente.



**Figura 4.35** Curva típica do coeficiente de atrito-distância, à temperatura ambiente e a 160°C: (a) compósito AFV e (b) compósito AFC.

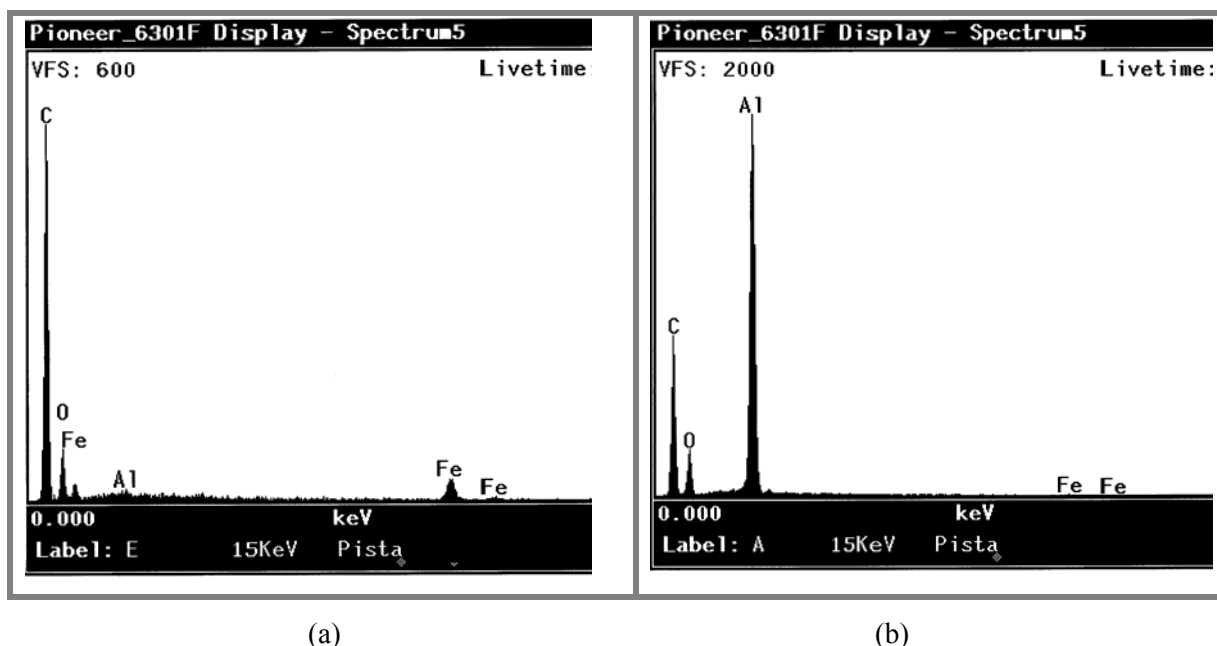
#### 4.2.4.2.2 Desgaste e topografia das superfícies desgastadas

Comparado com o desgaste verificado nos respectivos compósitos, o desgaste da resina não carregada é reduzido, mostrando que a energia de atrito é dissipada na deformação e aquecimento da zona do sulco (tabela 4.8 e Anexo VI.3). Os espectros de raios X (EDS) das superfícies erodidas mostram a presença de uma significativa concentração de ferro (figura 4.36), a qual é visível na imagem SEM como uma área cinzenta (figura 4.37). A resina desgasta o aço, incorporando partículas de ferro na

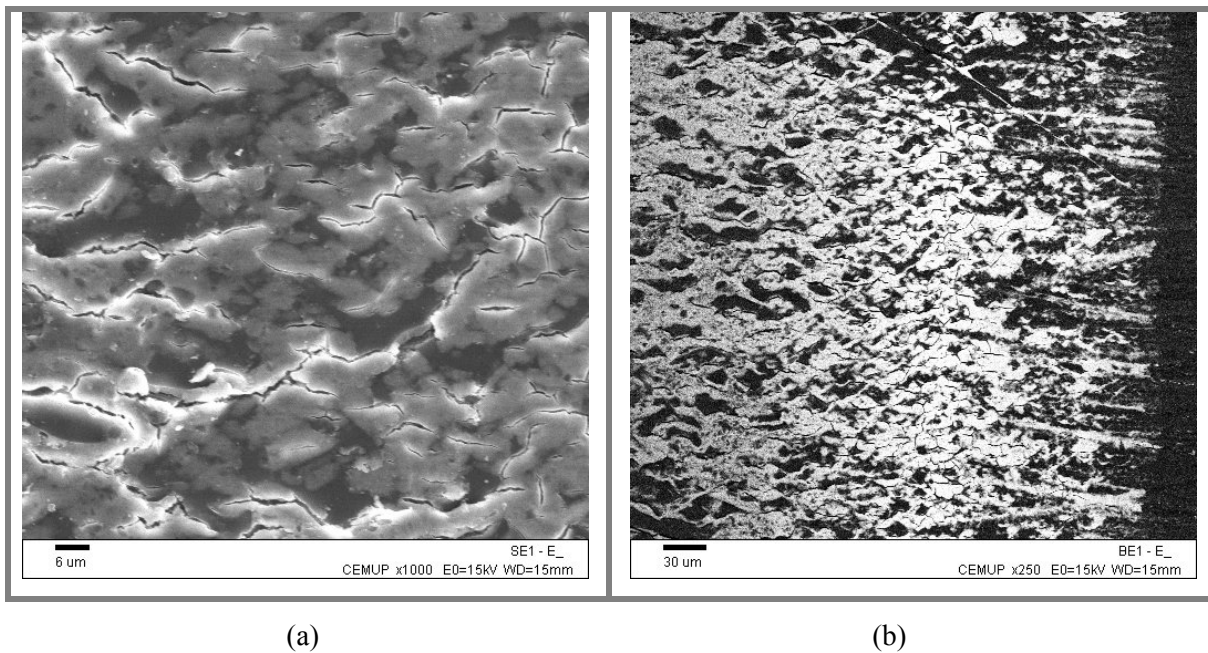
camada interfacial. Nas imagens SEM são também visíveis múltiplas microfissuras aproximadamente perpendiculares à direcção de escorregamento, indiciando tipicamente uma situação de fadiga (figura 4.37a) [Suh, 1986]. A 160°C a taxa de desgaste aumenta significativamente (tabela 4.8).

**Tabela 4.8** Comparação das taxas de desgastes específicas dos sistemas epoxídicos (A), epoxídico com alumínio (AF) e epoxídico com alumínio e fibras (AFV e AFC) à temperatura ambiente e a 160°C, determinados no tribómetro pino-disco.

Materiais	Taxa de desgaste específico $W_s$ ( $10^{-5} \text{mm}^3/\text{Nm}$ )		Taxa de aumento de $W_s$ com a temperatura
	TA	160°C	
A	$1.82 \pm 0.24$	$4.63 \pm 0.26$	155%
AF	$15.50 \pm 1.90$	$99.80 \pm 6.10$	544%
AFV	$7.39 \pm 0.36$	$19.10 \pm 0.35$	158%
AFC	$8.18 \pm 0.65$	$25.70 \pm 0.88$	214%

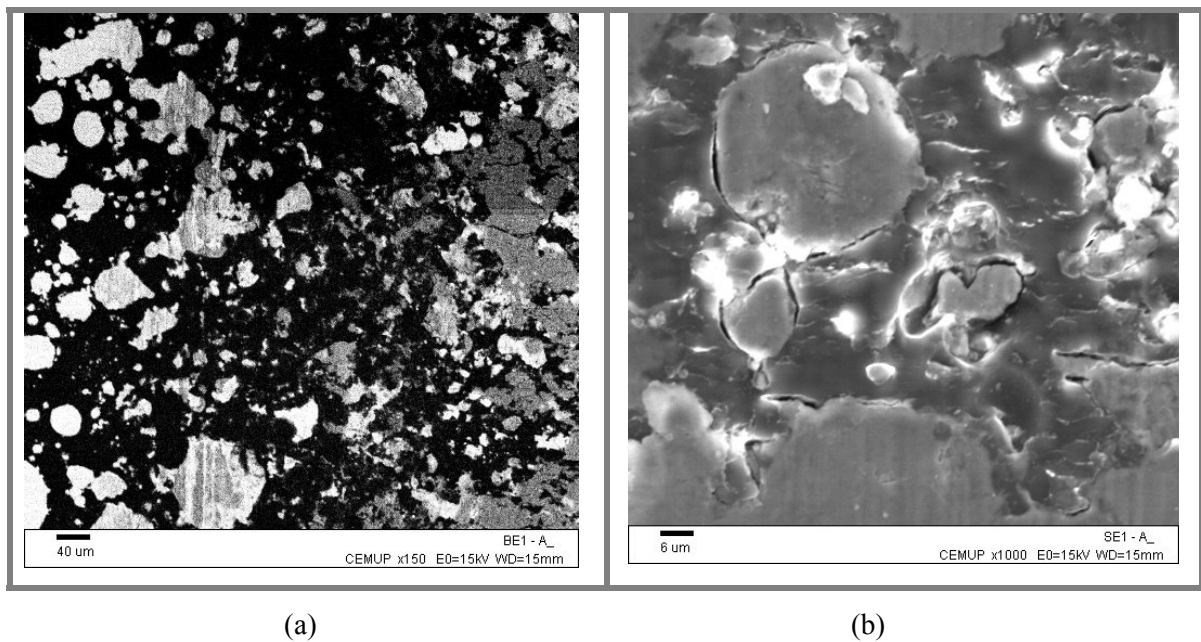


**Figura 4.36** Espectros de raios X característicos (EDS) das pistas de desgaste: (a) sistema epoxídico isolado A; e (b) sistema epoxídico carregado com alumínio AF.



**Figura 4.37** Imagens SEM da pista de desgaste do material epoxídico: (a) Os contornos cinzento claros e brancos que envolvem as fendas com orientação preferencialmente transversal revelam a presença de ferro (SE); (b) A distribuição do ferro é claramente detectada na imagem obtida com electrões retrodifundidos formando um rendilhado com bom contraste (BE).

Na resina carregada com alumínio, a taxa de desgaste atinge o mais alto valor,  $99.8 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  (tabela 4.8), com uma produção elevada de aparas derivada do arranque de partículas durante o ensaio. Este facto deve-se à diminuição da integridade do material, cuja coesão passa agora a depender basicamente da resistência da interface resina/alumínio. A observação da superfície da pista de desgaste e as análises EDS mostram perda de alumínio. Na imagem SEM da figura 4.38a é visível uma extensa deformação plástica das partículas de alumínio na superfície de desgaste, que mascara a real perda de alumínio. A geometria aproximadamente equiaxial das partículas e a natureza química da ligação alumínio (óxido)/resina de epóxido produzem uma força de adesão das partículas relativamente pobre [Barthés-Labrousse, 1996; Marsh, 1998], de que resulta estas serem facilmente removidas pela alta pressão de contacto. Como a dureza do alumínio é mais elevada que a dureza da resina [Vasconcelos, 2004], admite-se que as partículas de alumínio que abandonam o compósito possam actuar como terceiro corpo abrasivo, contribuindo para o aumento da taxa de desgaste do compósito [Godet, 1984]. A figura 4.38b mostra microfissuras que se concentram agora na interface partículas/resina, contribuindo para a libertação das partículas de alumínio. Não foram detectados vestígios de ferro.



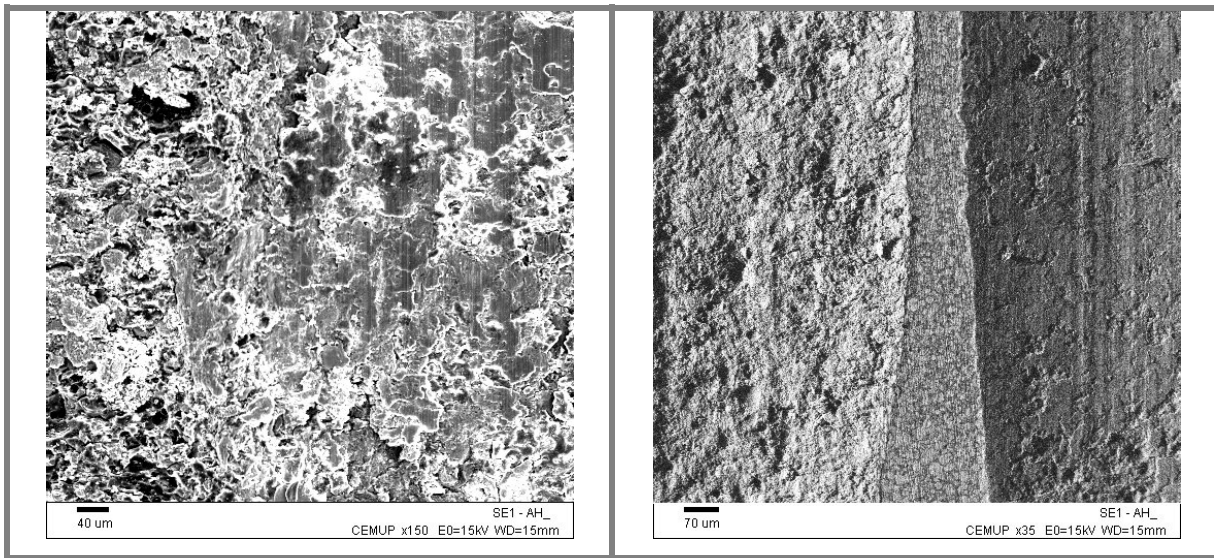
**Figura 4.38** Imagem SEM do compósito AF: (a) À esquerda, as partículas de alumínio originais e à direita é visível o empobrecimento metálico e a plastificação do alumínio, após o desgaste (BE); (b) A fissuração descola as partículas de alumínio (SE).

A adição de alumínio muda drasticamente o comportamento tribológico da matriz epoxídica. A figura 4.39 mostra que na etapa inicial, a superfície está mais rugosa. Provavelmente isto é devido à alta pressão de contacto da esfera que desgasta e remove as partículas de alumínio, o que explica também o pico inicial na curva  $\mu$  da figura 4.34b.

Quando a temperatura sobe para 160°C, a taxa de desgaste aumenta 544% considerando a distância de escorregamento seleccionada (tabela 4.8). A análise EDS revela que na pista de desgaste dos compósitos com alumínio há um aumento da concentração de oxigénio, revelador de uma provável degradação da resina, cuja cinética é acelerada pelas condições severas de atrito [Tanaka et al., 1973; Bark et al., 1975] (figura 4.40).

Do mesmo modo do que acontecia com os testes de desgaste abrasivo, a adição de fibras ao sistema epoxídico carregado com alumínio melhora consideravelmente a resistência ao desgaste do compósito no teste do tribómetro alternativo. Estes compósitos trifásicos mostram mais integridade, apesar das pequenas concentrações de fibras usadas. A boa condutividade térmica do alumínio e a alta rigidez das fibras combinada com a sua excelente ligação adesiva com a resina epoxídica, melhoram substancialmente o comportamento tribológico dos respectivos compósitos.

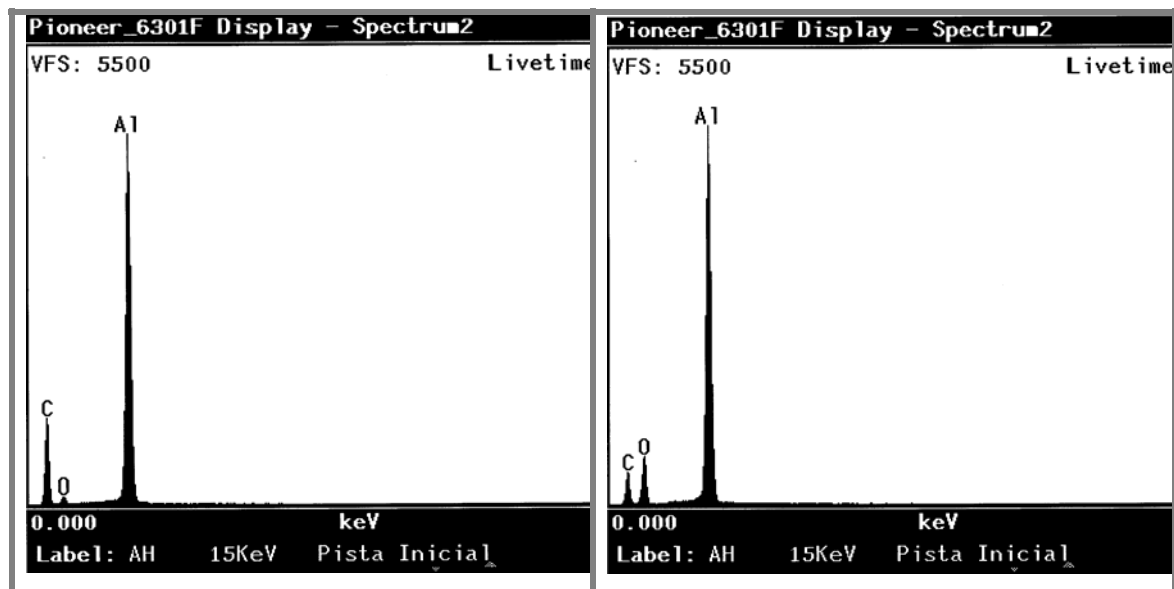




(a)

(b)

**Figura 4.39** Imagens SEM da pista de desgaste do compósito AF a 160°C: (a) do lado esquerdo vê-se a pista na fase inicial de desgaste (a superfície está rugosa devido ao arranque energético de partículas de alumínio), do lado direito a pista no final do ensaio. As rugosidades são muito mais pequenas (SE);(b) imagem equivalente mas obtida com uma técnica que permite sublinhar o relevo das duas pistas (SE).

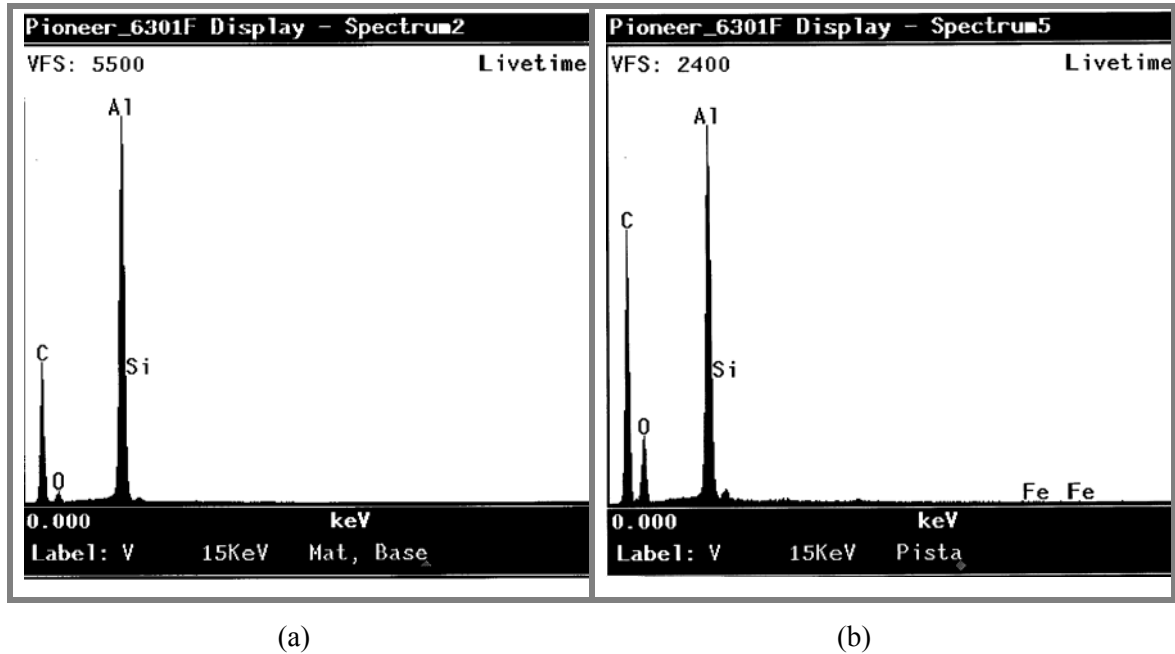


(a)

(b)

**Figura 4.40** Espectros de raios X característicos (EDS) da superfície do sistema epoxídico carregado com alumínio, AF, no ensaio a 160°C: (a) Pista inicial; (b) Pista final.

A análise EDS da pista final de desgaste revela perda de alumínio e enriquecimento de resina e fibras relativamente ao material original (figura 4.41). A junção destes materiais melhora significativamente a resistência ao desgaste.



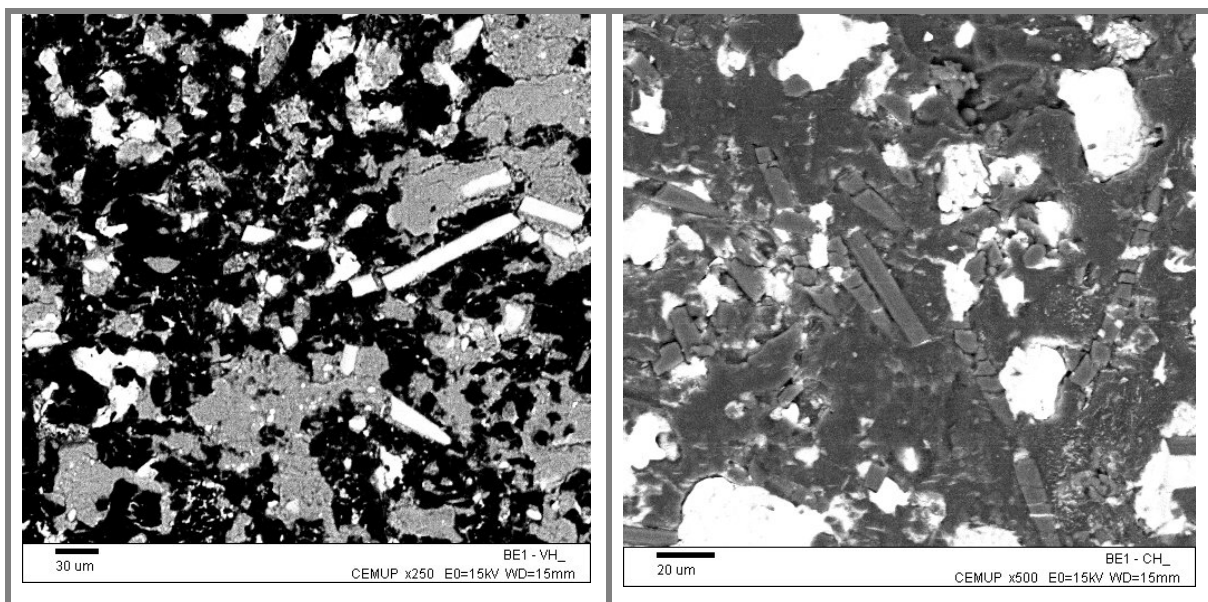
**Figura 4.41** Espectros de raios X característicos (EDS) da superfície do sistema epoxídico carregado com alumínio e fibras de vidro, AFV: (a) material de base; (b) pista de desgaste.

À temperatura ambiente, os reforços com fibras de carbono e fibra de vidro apresentam comportamentos semelhantes. No entanto, à temperatura de 160°C, a taxa de desgaste dos compósitos trifásicos com fibras de carbono sofre um agravamento de 214%, enquanto que os compósitos com fibras de vidro apresentam um aumento de apenas 158%. Estas alterações particulares do comportamento tribológico, de origem térmica, podem ser explicadas se as propriedades das fibras e da matriz forem analisadas.

As fibras de vidro apresentam uma microestrutura homogénea, amorfa e isotrópica. Por outro lado, as fibras de carbono PAN são constituídas por um empacotamento heterogéneo de finas camadas cristalinas de carbono sobrepostas de tipo aromático [Bennett e Johnson, 1983]. Esta heterogeneidade intrínseca das fibras de carbono origina anisotropia em propriedades térmicas como a condutividade térmica e o CTE e uma fragilidade elevada. O CTE varia entre -0.6 e  $+10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  na direcção longitudinal e transversal, respectivamente. O alumínio e as fibras de vidro exibem também CTE

baixos de  $23 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  e  $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , respectivamente, enquanto a resina epoxídica apresenta um CTE muito mais elevado de  $+66 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  (ver secção 4.2.9.2) [Callister, 2000]. Os compósitos epoxídicos durante a cura a  $200^{\circ}\text{C}$  e em condições normais de serviço são sujeitos a diferentes temperaturas. Estas variações de temperatura, originam deformações térmicas diferentes nas fases dispersas e na resina epoxídica e o aparecimento de tensões diferenciais, degradando a qualidade da interface [Smith, 2000].

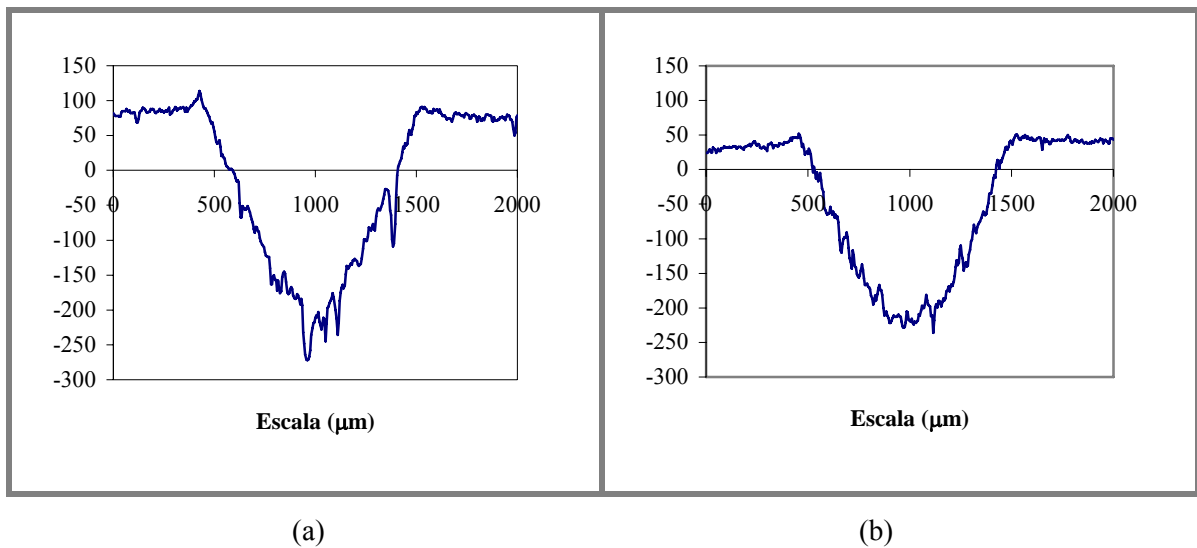
As imagens SEM da figura 4.42 permitem detectar uma grande fragmentação das fibras de carbono. Também o perfil da pista de desgaste dos compósitos AFC é mais irregular do que o dos compósitos AFV, o que provavelmente prova que a sua superfície está sujeita a sofrer mais danos e um desgaste mais severo (figura 4.43) [Narisawa, 1993].



(a)

(b)

**Figura 4.42** Imagens SEM da pista de desgaste dos compósitos a  $160^{\circ}\text{C}$ : (a) AFV, epoxy (cor preta), alumínio oxidado (cor cinza), fibra de vidro (cor branca) (BE); (b) AFC, epoxy e fibras de carbono (cor cinza), alumínio (cor branca) (BE).

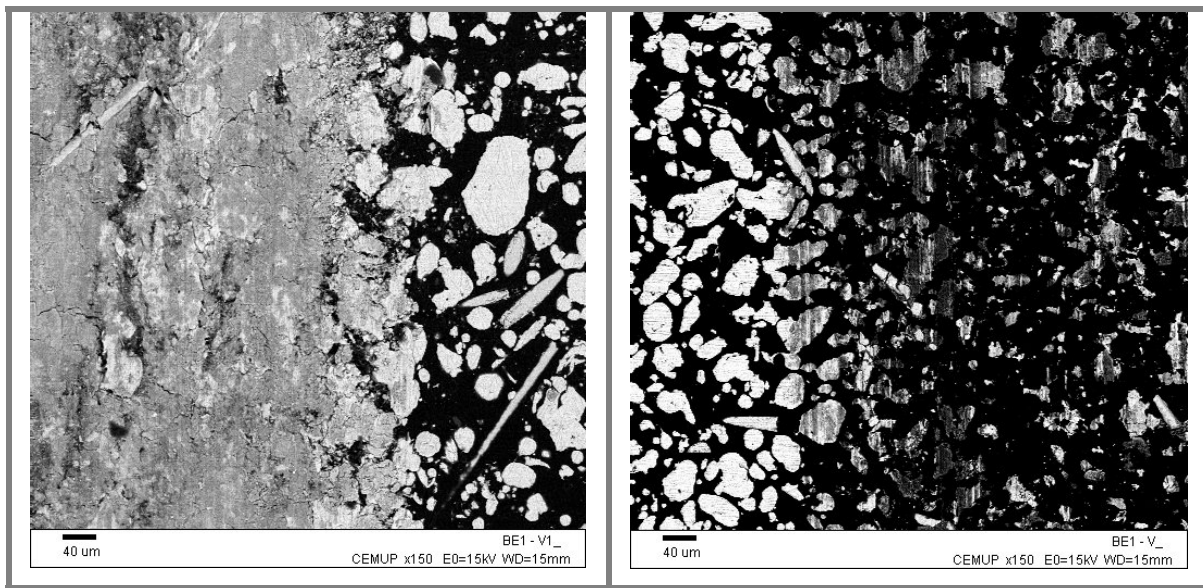


**Figura 4.43** Perfis de desgaste das pistas dos: (a) compósitos de fibras de carbono, AFC e; (b) compósitos de fibras de vidro, AFV. As topografias da superfície dos dois compósitos, antes e depois do teste, são diferentes, apesar do mesmo sistema de processamento, acabamento superficial e condições de desgaste.

A figura 4.44 mostra imagens SEM da pista de desgaste do compósito AFV. No estágio inicial de desgaste, observa-se uma camada interfacial composta por uma mistura de resina e partículas finas de alumínio (figura 4.44a). No fim do teste, a pista de desgaste exibe uma mais baixa concentração de alumínio que é compensada por concentrações de resina e fibras de vidro mais altas (figura 4.44b).

Devido à prolongada acção de atrito sobre o compósito, as partículas de alumínio sofrem uma severa deformação plástica antes de serem removidas (figura 4.42). Algumas fibras fragmentadas surgem frequentemente empacotadas nas partículas de alumínio.

A altas temperaturas, os compósitos AFC exibem uma resistência ao desgaste mais baixa que os compósitos AFV, pois as fibras de carbono são mais fragmentadas e provavelmente mais facilmente removidas da pista de desgaste, ao contrário do que sucede com as fibras de vidro (menos frágeis que as fibras de carbono) nos compósitos AFV.



(a)

(b)

**Figura 4.44** Imagem SEM da pista de desgaste do compósito AFV: (a) pista na fase inicial do ensaio (a resina forma uma pasta com o arranque das partículas finas de alumínio) (BE); (b) à direita, a pista no fim do ensaio (a diminuição do alumínio é compensada por uma maior concentração de resina e fibra de vidro) (BE).

Na secção 4.2.7 faz-se o estudo da influência da temperatura no comportamento mecânico dos materiais de base epoxídica através dos ensaios de DMTA. Os resultados obtidos mostram que a 160°C a resina isolada e o compósito carregado com alumínio sofrem uma significativa queda das suas propriedades mecânicas (figura 4.51). A curva  $\tan \delta$ , a 160°C, mostra que a matriz epoxídica está próxima da temperatura de transição vítrea, detectada a cerca de 200°C. Os compósitos AFG e AFC exibem um comportamento termomecânico muito semelhante aos compósitos AF, pelo que as respectivas curvas de DMTA não estão representadas. Como se esperava, os compósitos com partículas de alumínio exibem uma rigidez superior tanto a baixa como a alta temperatura. O decréscimo do módulo com a temperatura afecta a resistência interfacial, como é previsto pela teoria de Cox e Cooke, [Cox, 1952; Cooke, 1987] e experimentalmente demonstrado por Rao e Drzal [Rao e Drzal, 1991]. Estes investigadores provaram que a resistência interfacial fibra-matriz (determinada pelo teste de fragmentação: secção 2.7.3), diminui não linearmente com o módulo da matriz. Por isso, o decréscimo do módulo a altas temperaturas produz um efeito de amaciamento, e consequentemente um desempenho tribológico fraco em todos os materiais estudados.

#### 4.2.10.4 Conclusões

As misturas de fibras e partículas podem ser usadas para otimizar as propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos. Estes novos materiais podem constituir soluções atractivas para as tecnologias de fabrico rápido de ferramentas que são menos exigentes em termos de requisitos tecnológicos, que as tecnologias convencionais de ferramentas metálicas.

Em geral, os materiais mais macios são mais facilmente desgastados que os mais duros e rígidos. O comportamento ao desgaste abrasivo, determinado pelo ensaio de Microabrasão por Polimento Metalográfico, mostrou que isto é verdade em materiais compósitos, desde que a resistência de adesão da interface entre a fase dispersa de reforço e a matriz epoxídica possa suportar a força de corte tangencial do abrasivo. Por esta razão, os materiais estudados, por ordem crescente de resistência ao desgaste, ficaram distribuídos pela seguinte ordem: A, AF, AFC e AFV.

O teste do tribómetro alternativo mostra que em condições de ensaio diferentes, incluindo temperaturas elevadas, o comportamento tribológico é diferente e os mecanismos de atrito e desgaste são mais complexos.

No teste alternativo, a resina epoxídica A isolada exhibe a mais baixa taxa de desgaste. O constante aumento do coeficiente de atrito com a distância de escorregamento e as imagens SEM mostram que o mecanismo principal de dissipação de energia está localizado na camada de interface envolvendo contacto de adesão, deformação plástica e microfissuração. Estes mecanismos também contribuem para o aumento do coeficiente de atrito com a distância de desgaste.

Devido a relações geométricas e à química da superfície, as fibras tendem a aderir mais à matriz epoxídica que as partículas de alumínio. As partículas de alumínio, submetidas à elevada pressão do pino, são facilmente removidas, enquanto que as fibras permanecendo mais tempo na pista de desgaste, aumentam consideravelmente a capacidade de carga do compósito, reduzindo o coeficiente de atrito e o desgaste do compósito.

O aumento da temperatura origina mudanças mecânicas e químicas nas propriedades do compósito, envolvendo o amaciamento da resina, oxidação térmica e diminuição da adesão fibra/matriz. As partículas abrasivas que abandonam o compósito actuam provavelmente como abrasivos de terceiro corpo, aumentando a taxa de desgaste de todos os compósitos estudados.

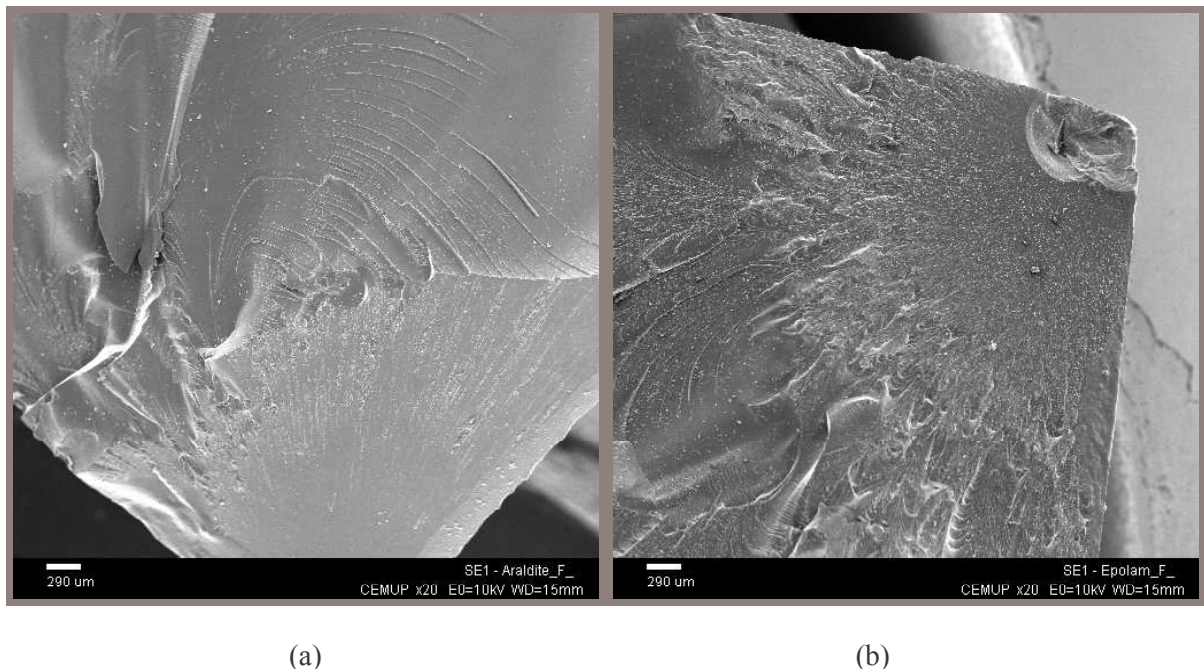
Os compósitos reforçados por vidro AFV exibem um comportamento tribológico, a alta temperatura (160°C), significativamente melhor que os compósitos reforçados com fibras de carbono, AFC, no teste do tribómetro alternativo. AFV mostra a mais baixa taxa de aumento de desgaste com a temperatura.

O uso de fibras de vidro moídas em resinas epoxídicas carregadas com alumínio aumenta a integridade do material compósito à temperatura ambiente e a alta temperatura. Considerando a utilização destes compósitos no fabrico de moldes de injeção de termoplásticos, é previsível uma melhoria da resistência ao desgaste erosivo do molde durante o ciclo de injeção.

#### 4.2.5 Análise da fractura

A fractura frágil nos polímeros termoendurecíveis não é comparável à que se verifica nas ligas metálicas. Com elevadas ampliações verificam-se sempre sinais de deformação plástica em filmes e fibrilos, por vezes só observáveis à escala micrométrica. Observam-se fitas, degraus, cavidades ovais e pequenas aparas, algumas em forma de lágrimas dispendo-se linearmente ao longo de estrias [Engel et al., 1982]. Estas texturas que ocupam uma pequena camada micrométrica da superfície da fractura dão uma clara indicação da origem e direcção de propagação da fractura. A formação destas bandas de fractura frágil é atribuída à passagem da frente de fractura por zonas de material heterogéneo. Na zona vizinha do ponto de início da fractura forma-se uma textura com aspecto de penugem que revela os desvios sofridos pela trajectória de propagação da fenda quando se divide em várias secções à medida que progride.

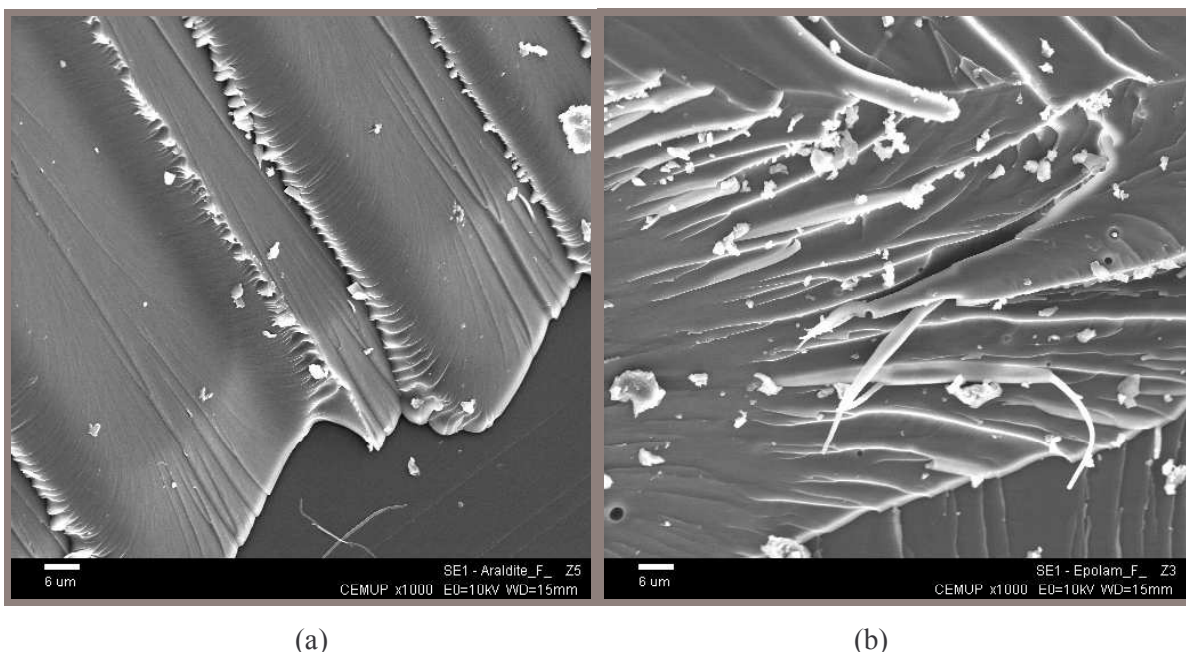
O sistema A apresenta uma superfície de fractura significativamente menos texturada. Embora surjam localmente divisões das frentes de fractura, estas voltam rapidamente a reunir-se em frentes únicas que originam uma superfície com uma morfologia predominantemente contínua (figuras 4.45a e 4.46a).



**Figura 4.45** Imagens SEM com pequena ampliação das superfícies de fractura (a) sistema A; (b) sistema B.



O sistema B que apresenta uma capacidade de resistência e deformação superior, rompe através de uma superfície muito mais irregular (figuras 4.45b e 4.46b). As frentes de fractura sofrem desvios constantes ao longo do seu trajecto de propagação deixando arestas recortadas de clivagem com pequenas aparas deformadas. Isto mostra que a estrutura desta resina apresenta mais sinais de deformação, dissipando melhor a energia de fractura na frente da fenda e exibindo assim um nível de deformação plástica mais elevado, o que explica o comportamento menos frágil [Donald, 1999]. A presença de defeitos neste sistema é pois menos gravosa que no sistema A. De assinalar a presença significativa de poros no sistema B resultante da maior viscosidade da mistura.

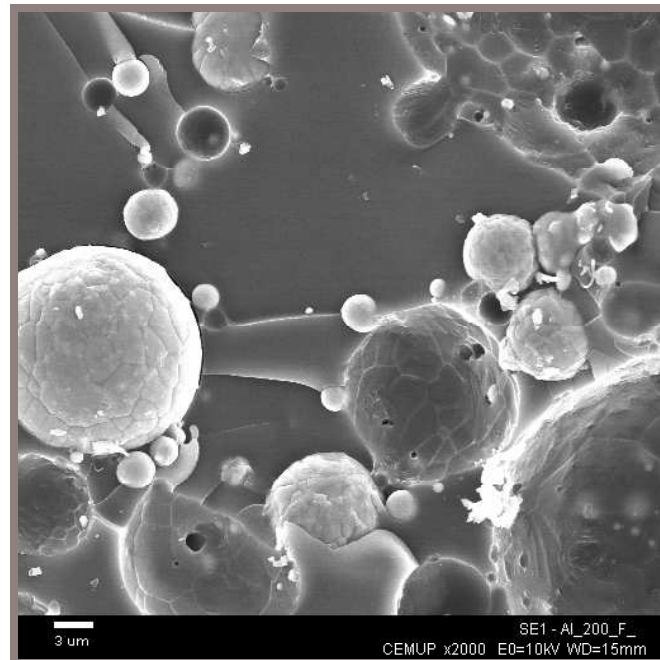


**Figura 4.46** Imagens SEM com grande ampliação das superfícies de fractura (a) Sistema A; (b) Sistema B.

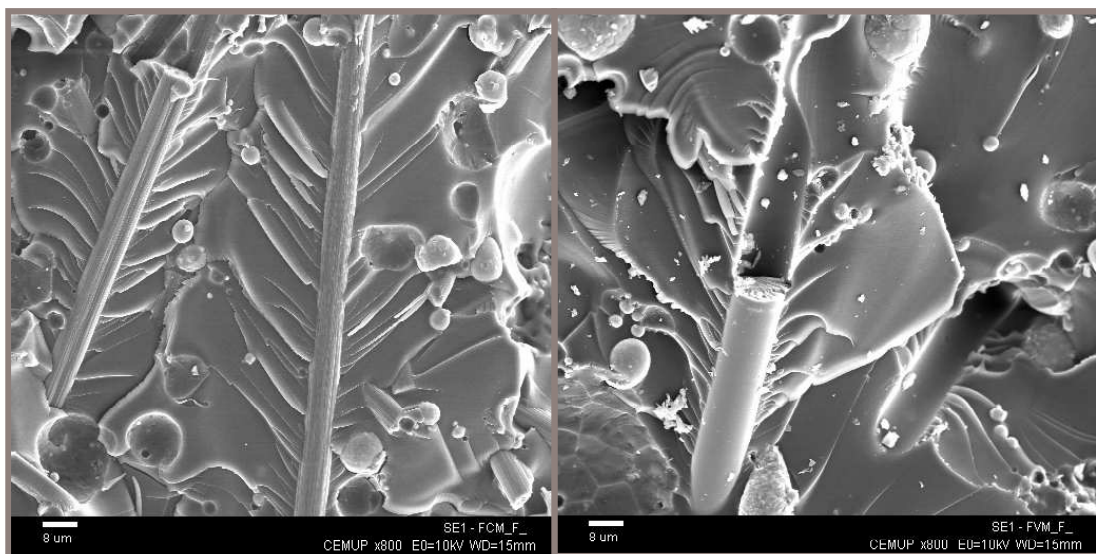
A observação da superfície de fractura dos compósitos carregados com partículas de alumínio, mostra que a resina reproduz detalhes muito finos, à escala micrométrica (figura 4.47). Note-se que a textura das cavidades, resultante do arranque das partículas de alumínio, reproduz muito bem a superfície granular das partículas proveniente da cristalização verificada durante a solidificação da liga (por atomização).

Os compósitos AFV and AFC exibem mecanismos de fractura muito complexos que incluem, a rotura da matriz, o arranque de partículas e fibras, a delaminação das fibras, a rotura das fibras e tensões residuais em torno das fibras e partículas. A superfície de fractura na proximidade das fibras é

particularmente texturizada, mostrando que as fibras influenciam significativamente o comportamento mecânico do compósito (figura 4.48).



**Figura 4.47** Imagem SEM ampliada da superfície de fractura do compósito AF em que é visível a textura granular de algumas partículas de alumínio e as cavidades deixadas por outras partículas que foram arrancadas durante a fractura. Nessas cavidades, é visível a boa capacidade de reprodução de detalhes da resina ao nível micrométrico.

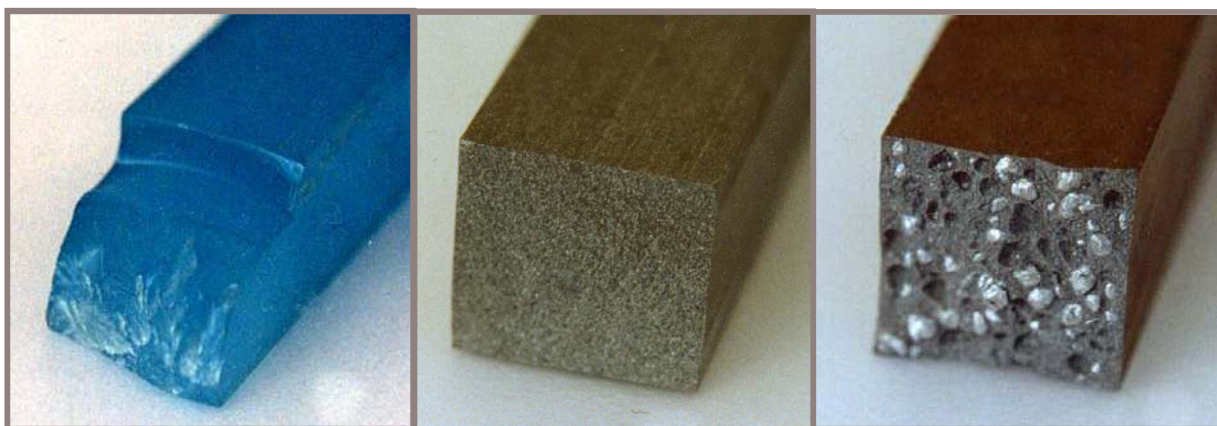


(a)

(b)

**Figura 4.48** Imagem típica da superfície de fractura dos compósitos: (a) AFC; (b) AFV.

Analisando macroscopicamente o trajecto da superfície de fractura é possível extrair mais algumas conclusões. As resinas epoxídicas não carregadas exibem uma fractura em Z (figura 4.49a). Quando se inicia a fractura na camada exterior sujeita a tracção, os provetes rompem por um plano perpendicular ao seu eixo através das tensões normais à secção. As micro-camadas a montante da frente da fenda recuperam elasticamente, enquanto que as micro-camadas a jusante dela se mantêm muito deformadas. Portanto, geram-se tensões de corte elevadas no plano perpendicular ao plano da fenda que passa pela frente da fractura. Como resultado da combinação das tensões normais e de corte, a fractura sofre um desvio de 90°, propagando-se então no plano longitudinal do provete. As tensões de corte são agora aliviadas, voltando a predominar as tensões normais que por fim obrigam a fractura a retomar a direcção transversal até à rotura total. Nas resinas compósitas, a capacidade elástica é muito mais reduzida e o consequente aumento de rigidez origina uma fractura transversal aproximadamente planar (figura 4.49b). O mecanismo de desvio da fractura atrás citado é ofuscado pelo mecanismo de rotura intergranular, que mostra que o controlo da fractura é predominantemente realizado pela resistência das interfaces. Quando se utilizam partículas grossas, as cavidades na superfície de fractura que resultam do arrancamento das partículas metálicas são visíveis à vista desarmada (figura 4.49c).



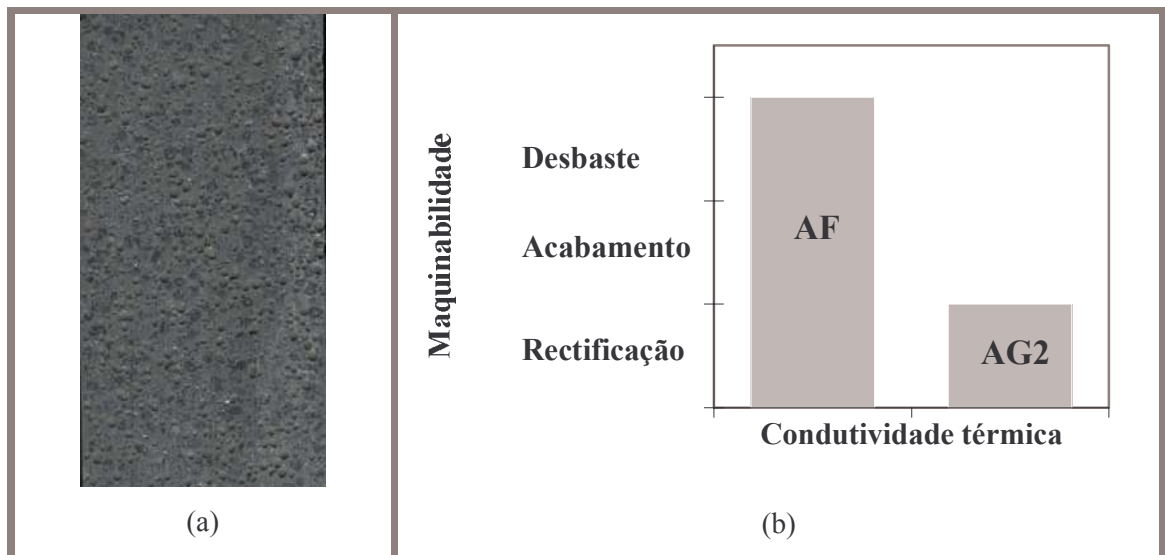
**Figura 4.49** Macros das superfícies de fractura por flexão: (a) Sistema epoxídico B não carregado; (b) Compósito BF (partículas de alumínio da classe fina); Compósito epoxídico BG2 (mistura de partículas de alumínio das classes G e F<sub>1</sub>).

#### 4.2.6 Maquinabilidade

A maquinabilidade por corte de resinas carregadas depende basicamente do tamanho das partículas metálicas e da qualidade da resina utilizada.

A película superficial das faces moldadas é formada apenas por resina. Quando a resina é vazada adere à superfície do molde, formando uma película contínua capaz de reproduzir detalhes delicados, devido à sua boa capacidade molhante e adesiva. Para o interior surgem as partículas metálicas que ficam expostas às forças de corte, após a remoção da camada inicial de resina.

Nas formulações com partículas de alumínio da classe G, até um certa profundidade de corte, as partículas sofrem corte sem arranque. À medida que o corte prossegue, vai expondo as partículas a forças crescentes devido ao aumento da força de contacto e à diminuição da área de interface com a matriz, até que provocam o respectivo arranque. Nesta situação, a superfície perde a sua integridade rapidamente. Na figura 4.50a pode observar-se uma superfície cheia de crateras provocadas pelo arrancamento por corte das partículas maiores de alumínio.

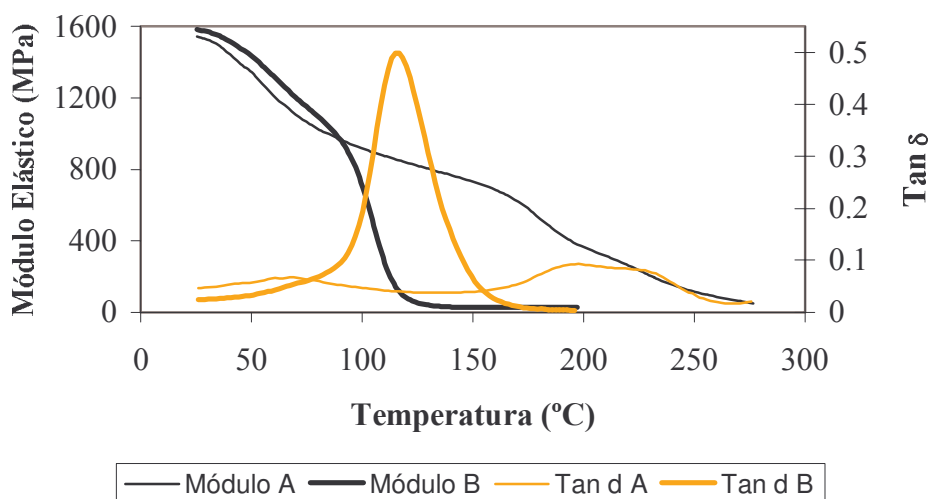


**Figura 4.50** (a) Superfície do compósito AG2 cheia de crateras, após corte profundo; (b) Gráfico maquinabilidade/condutividade térmica para os compósitos AF e AG2.

Os compósitos AF, BF e CF (com partículas da classe F) são facilmente maquináveis, permitindo obter uma boa precisão e qualidade superficial, permitindo operações de corte de desbaste, isto é, altas forças de corte. A maquinabilidade pode ser quantificada pela força de corte que está relacionada com a dimensão da apara. O gráfico da figura 4.50b permite relacionar qualitativamente as propriedades de maquinabilidade e condutividade térmica para os compósitos AF e AG2.

### 4.2.7 Comportamento Mecânico Dinâmico Térmico

O gráfico da figura 4.51 mostra as curvas do módulo elástico e  $\tan \delta$  dos sistemas A e B não carregados. Em termos de rigidez, os dois sistemas epoxídicos apresentam um comportamento muito semelhante até cerca de 90°C. Acima desta temperatura, o sistema B que apresentava um módulo  $E'$  ligeiramente acima do módulo do sistema A sofre uma queda brusca que corresponde ao início da transição vítrea, exibindo uma  $T_g$  de 120°C (pico de  $\tan \delta$ ). Devido à severidade do declínio do módulo elástico ( $\tan \delta = 0.5$ ), acima da referida temperatura este sistema perde a capacidade de suportar esforços.



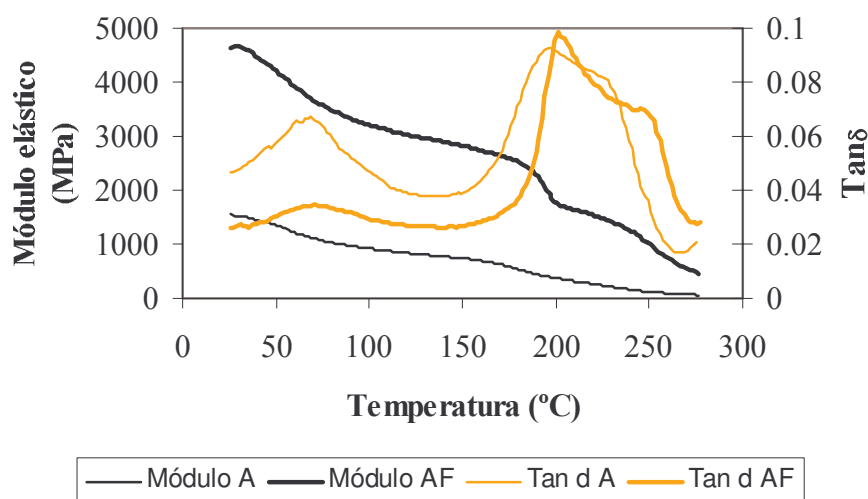
**Figura 4.51** Comparação dos resultados obtidos pela técnica de DMTA nos sistemas epoxídicos A e B.

O sistema A exibe um pequeno pico na curva  $\tan \delta$  a cerca de 70°C, indicando uma relaxação secundária, provavelmente relacionada com movimentos rotacionais de cadeias laterais flexíveis. No entanto, a magnitude desta transição é relativamente pequena quando comparada com a transição vítrea. A transição vítrea ocorre na vizinhança de 200°C, e o pico da curva  $\tan \delta$  alarga-se, não estando tão bem definido como no sistema B. Isto significa que o processo de relaxação envolve movimentos mais complexos das cadeias moleculares. Note-se ainda que a transição vítrea neste sistema não atinge a severidade do sistema B, pois o pico da curva  $\tan \delta$  atinge apenas o valor de 0.1 e o material mantém alguma capacidade de carga acima de  $T_g$ .



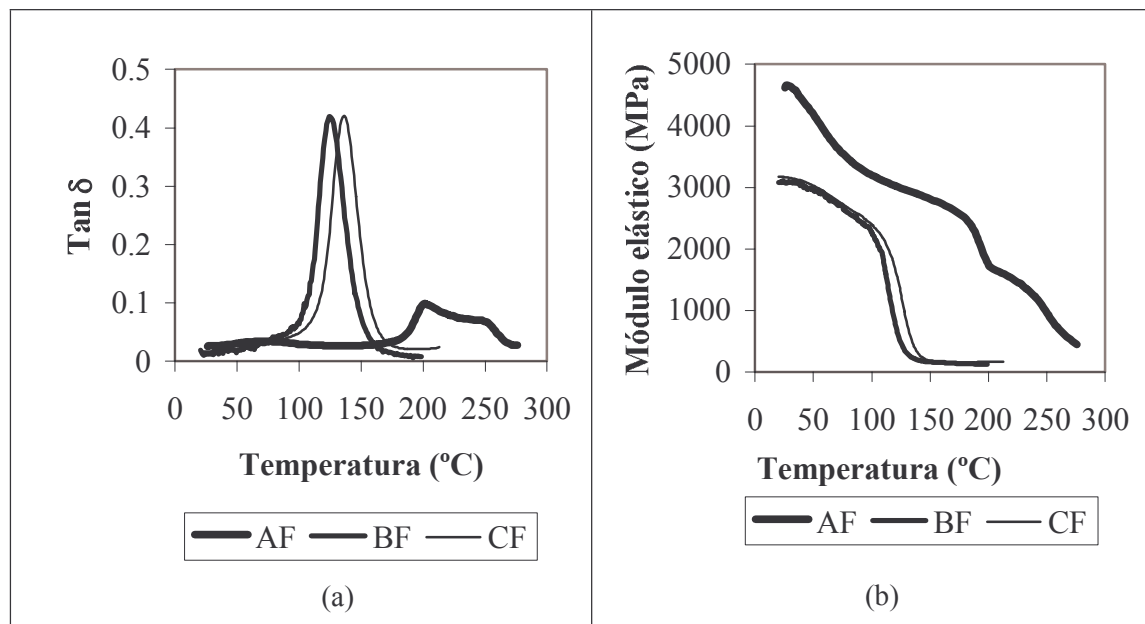
A boa definição do pico do sistema B revela uma boa homogeneidade molecular. O sistema A, pelo contrário, exibe um pico alargado que resulta da sobreposição de vários picos. Isto significa que as transições vítreas dos constituintes são vizinhas e as cadeias moleculares são de tamanhos diferentes. Provavelmente os picos sobrepostos são os correspondentes aos dois constituintes epoxídicos, isto é, o TGDDM = N, N, N', N'- tetraglicidil – 4, 4'- diaminodifenilmetano e o éter diglicídico do 1, 4-butanodiol.

A figura 4.52 mostra a influência da carga de alumínio nas propriedades termomecânicas do sistema A. Constata-se, como já era esperado, que a carga de alumínio melhora significativamente a rigidez do sistema, apresentando as curvas uma evolução semelhante ao longo do intervalo de temperatura do ensaio. À temperatura ambiente, o aumento do módulo é de cerca de 300%. À temperatura de 200°C, no sistema A isolado há uma redução de 73% contra apenas 63% no compósito AF. Por outro lado, a curva de  $\tan \delta$  do compósito AF, excepto no pico da transição vítrea, apresenta valores inferiores quando comparado com o sistema epoxídico monolítico. Este facto está relacionado com uma mobilidade molecular em AF mais reduzida, resultante da diminuição da capacidade de deformação, como aliás é verificado nos ensaios experimentais (gráfico da figura. 4.53a). Na zona de transição vítrea, a carga de alumínio origina um ligeiro deslocamento desta curva para altas temperaturas sendo o pico de  $\tan \delta$  mais pronunciado.



**Figura 4.52** Comparação dos resultados obtidos pela técnica de DMTA nos sistemas epoxídicos A não carregado (A) e carregado com pó de alumínio (AF).

A figura 4.53 permite comparar as curvas de  $\tan \delta$  e do módulo elástico dos três compósitos AF, BF e CF. O posicionamento dos picos de  $\tan \delta$  permite visualizar rapidamente a temperatura em que ocorre a transição vítrea.

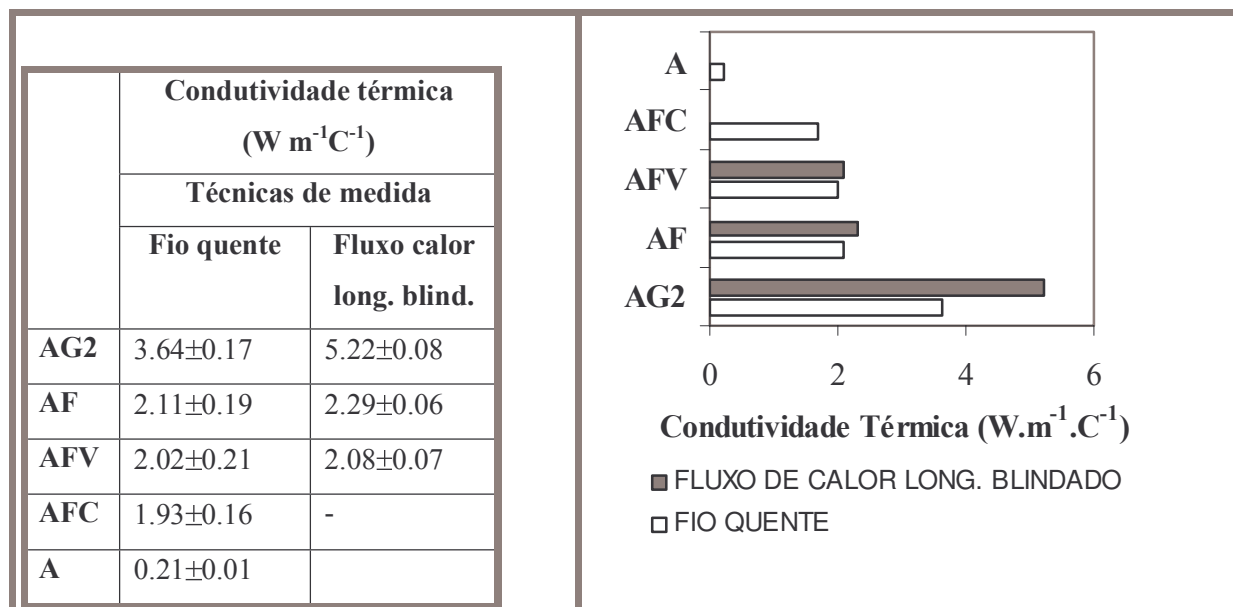


**Figura 4.53** Comparação do comportamento termomecânico dos sistemas epoxídicos AF, BF e CF: (a)  $\tan \delta$ ; (b) Módulo elástico.

#### 4.2.8 Condutividade térmica

Os valores da condutividade térmica foram calculados extensivamente através do método do fio quente. Como se pode ver na tabela da figura 4.54 (ver também Anexo VII.1), a dispersão dos resultados é elevada. A técnica do fluxo de calor longitudinal blindado serviu para confirmar estes valores e foi aplicado apenas aos compósitos AF, AG2 e AFV. Os resultados obtidos por este último método (tabela e barras sólidas do gráfico da figura. 4.54 (ver também Anexo VII.2) são mais rigorosos, obtendo-se valores mais elevados com uma dispersão consideravelmente mais baixa.

As cargas metálicas permitem aumentar significativamente a condutividade térmica. Como se pode ver na tabela da figura 4.54, a condutividade térmica dos compósitos AF é cerca de uma ordem de grandeza mais elevada do que na resina epoxídica isolada A.



**Figura 4.54** Valores experimentais da condutividade térmica dos materiais estudados, obtidos através da técnica do fio quente e da técnica do fluxo de calor longitudinal blindado.

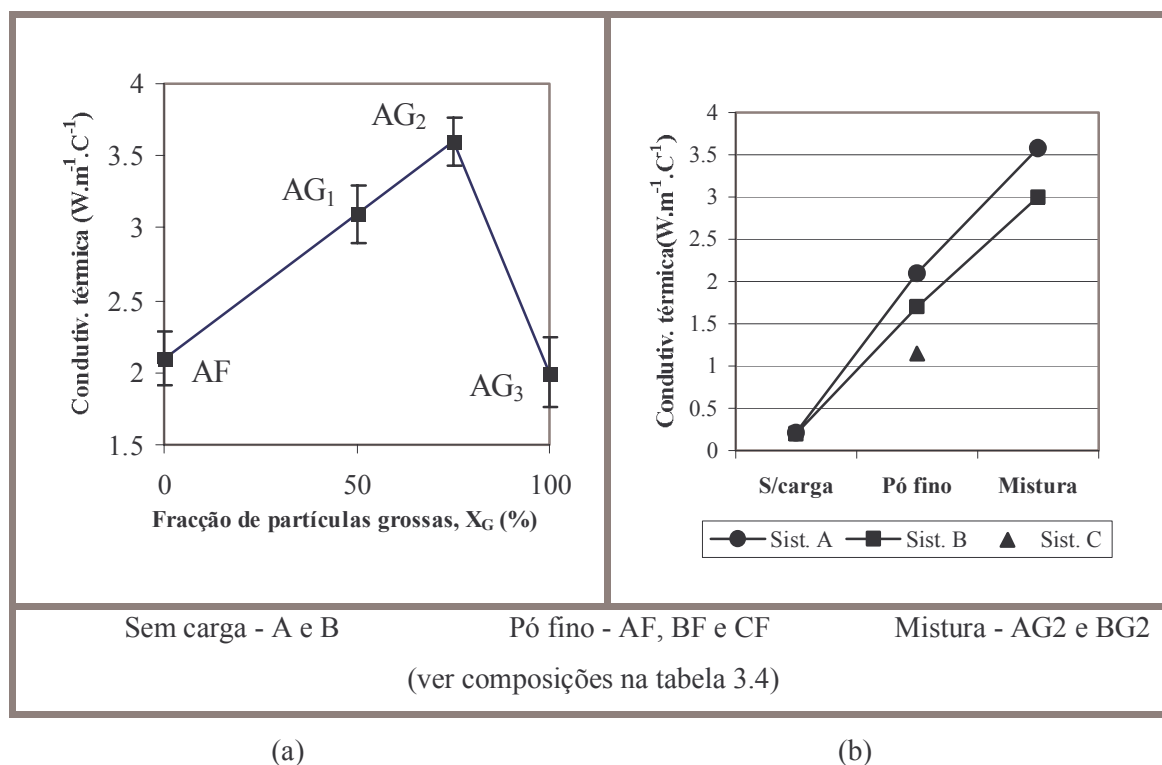
O gráfico da figura. 4.55a mostra que os compósitos com classes de partículas G permitem obter valores elevados de condutividade térmica, devido ao maior tamanho das partículas e às altas densidades de empacotamento resultantes. O compósito AG<sub>2</sub> ( $X_G = 75$ ) apresentou a condutividade térmica mais alta, (5.2 Wm<sup>-1</sup>C<sup>-1</sup>, pelo método de fluxo de calor longitudinal), que está de acordo com a máxima densidade de empacotamento do alumínio na matriz epoxídica. Também se pode ver que o compósito AG<sub>3</sub> ( $X_G = 100$ ) exibe um abaixamento considerável da condutividade térmica que está relacionado com o facto dos espaços entre as partículas grossas deixar de estar ocupado por partículas finas (empacotamento pobre).

Como se pode constatar do gráfico da figura 4.55b, a condutividade térmica dos compósitos baseadas no sistema B é cerca de 20% mais reduzida do que a dos compósitos baseadas no sistema A. Este facto parece estar relacionado com a natureza da interface partícula/resina do sistema epoxídico A que apresenta uma boa capacidade molhante.

A redução da condutividade térmica introduzida pela adição de fibras moídas é insignificante. O gráfico de barras da figura 4.54 apresenta este efeito para uma fracção volumétrica de 4%. As fibras de carbono apresentam valores de condutividade térmica mais elevados (tabela 3.3) que as fibras de vidro. No entanto, estas últimas quando misturadas em matriz epoxídica, afectam negativamente em menor extensão, esta propriedade térmica. As fibras de carbono, devido à sua maior área específica,



apresentam maior retenção de ar na mistura. Deste facto resulta que o efeito de isolamento térmico do ar retido se sobrepõe à boa condutividade das fibras de carbono, diminuindo a condutividade térmica do compósito resultante.



**Figura 4.55** (a) Influência da fracção de partículas grossas na condutividade térmica dos compósitos de matriz epoxídica A; (b) Variação da condutividade térmica em função do sistema epoxídico e tipo de formulação.

## 4.2.9 Termodilatometria

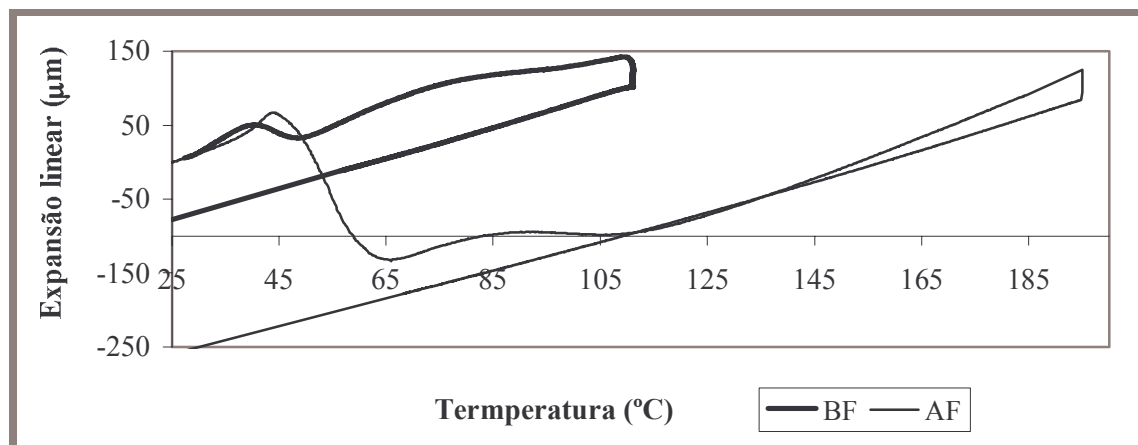
### 4.2.9.1 Dilatogramas durante a cura

A cura do sistema epoxídico B é basicamente um processo típico de adição de amina ao grupo epoxídico. Mas o sistema epoxídico A apresenta uma temperatura máxima de cura significativamente mais elevada e um processo de cura mais elaborado (ver secção 2.2.5), que é constituído principalmente pelas seguintes etapas:

- Reacção de adição entre a amina e o grupo epoxídico;

- Homopolimerização do epóxico e ciclização.

Os dilatogramas permitem avaliar a variação linear do comprimento em função da temperatura, durante o processo de cura. Obtiveram-se os dilatogramas da figura 4.56 que revelam que a curva do compósito AF apresenta uma forma bem mais complexa que a do compósito BF, o que está de acordo com as características do processo de cura mais elaborado deste sistema. O processo de gelificação do sistema B realiza-se no intervalo de 40 a 50°C (figura 4.57a). O pico inicial da curva revela uma diminuição da viscosidade devido ao aquecimento, seguida de um aumento da viscosidade correspondente ao processo de gelificação em que há diminuição do volume específico do material. Acima de 50°C, a forma não linear da curva mostra os efeitos da combinação da expansão térmica com a cinética variável da reticulação.

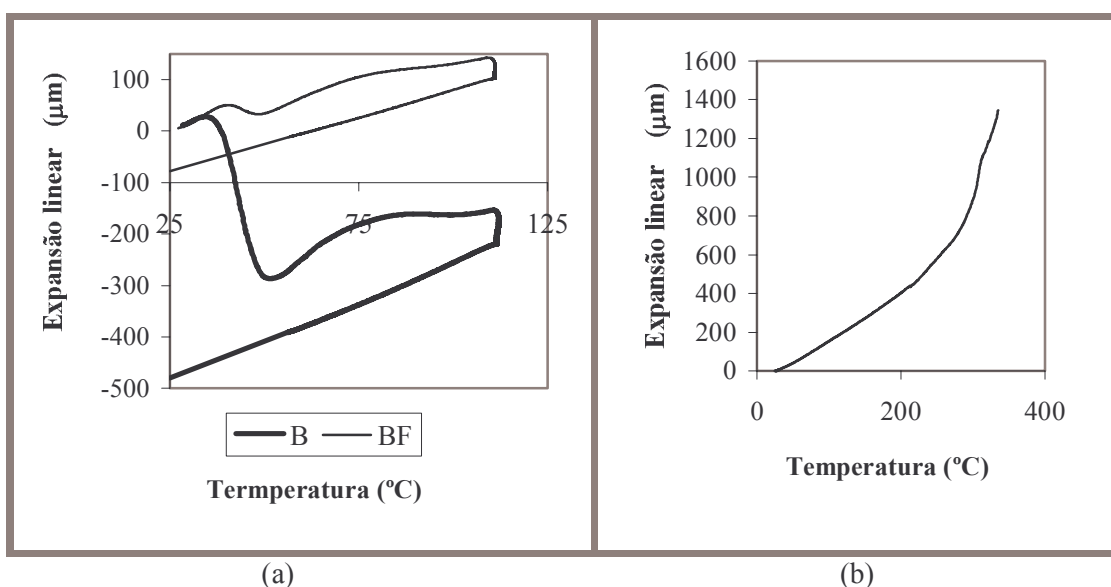


**Figura 4.56** Dilatogramas dos compósitos AF e BF durante o processo de cura.

A gelificação do compósito AF opera-se entre 45 e 65°C (figura 4.56). A gama de temperatura de gelificação é mais alta e mais ampla. A contração é substancialmente mais enérgica do que a do sistema B. Este efeito permite explicar a tendência de enrugamento superficial desta resina nos cantos dos moldes. Este enrugamento parece estar relacionado com esta elevada contração combinada com o efeito da tensão superficial junto às paredes do molde e os desfasamentos dos processos de reticulação na superfície e no interior. Acima de 80°C e até 115°C, o efeito de reticulação concorre com a expansão térmica. Acima desta temperatura a cinética da reticulação abrande, dominando o processo de expansão térmico. No patamar de temperatura máxima é possível quantificar a redução do volume específico com o aumento da densidade de reticulação.

Quando se comparam as curvas de dilatometria do sistema epoxídico isolado e do compósito com carga de alumínio, são de destacar as seguintes conclusões gerais:

- As curvas do sistema isolado e do compósito respectivo apresentam um comportamento dilatométrico semelhante (figura 4.57a), diferindo apenas na amplitude de variação das ordenadas, isto é, da expansão linear. A contracção geral de cura do sistema epoxídico carregada com alumínio é mais reduzida que a do sistema epoxídico isolado;



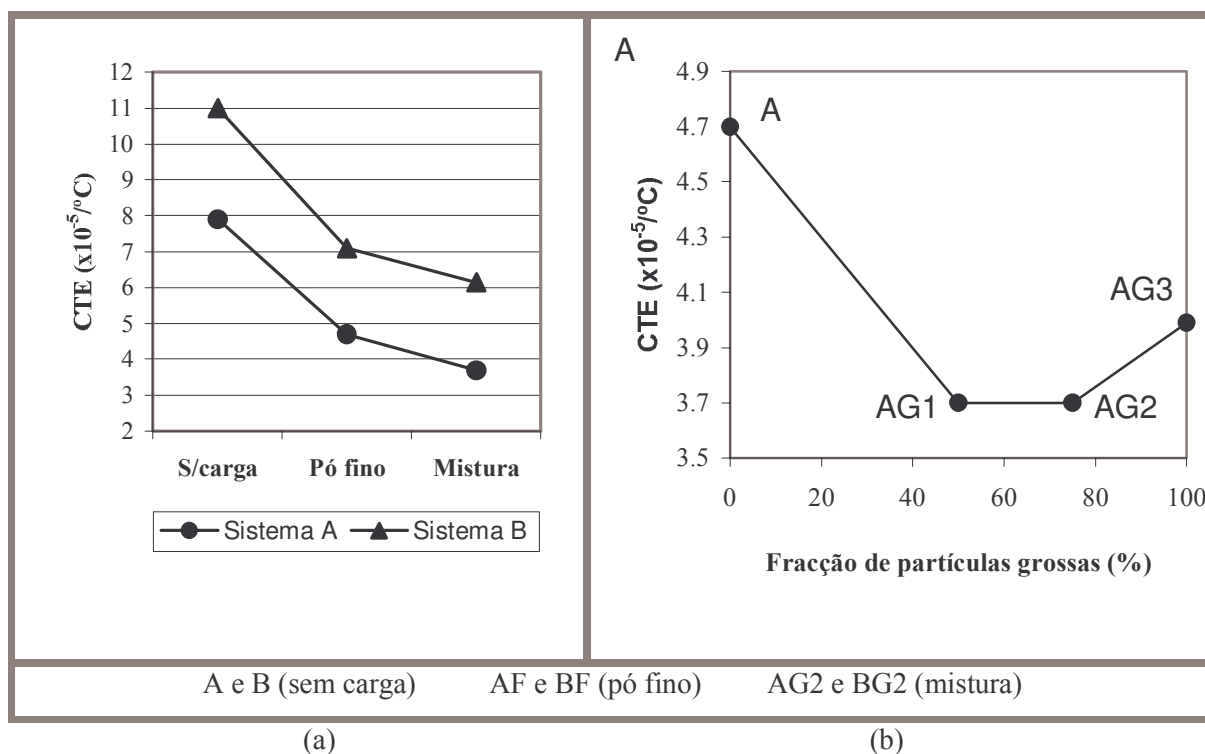
**Figura 4.57** Dilatogramas: (a) Sistema epoxídico B e do respectivo compósito BF durante o processo de cura; (b) Compósito AF após cura.

- A gelificação do sistema epoxídico isolado apresenta uma redução de volume específico consideravelmente mais elevada do que a verificada no sistema epoxídico carregado com alumínio. O compósito AF curado foi submetido a um aquecimento até temperaturas superiores a 300°C, para avaliar o comportamento à degradação térmica. Através do gráfico da figura 4.57b, constata-se que até 220°C a expansão foi aproximadamente linear com uma taxa de expansão linear média de 2.4 µm/°C. Acima desta temperatura (que corresponde à transição vítrea), a taxa cresce continuamente atingindo valores de 12 µm/°C a 280°C. Acima desta temperatura, a taxa de degradação térmica deve ser elevada, e o cotovelo a 310°C deve indicar o início da fusão da resina. No final do ensaio, o provete estava significativamente carbonizado.

#### 4.2.9.2 Coeficiente de expansão térmica (CTE)

O coeficiente de expansão térmica da resina é cerca de três vezes superior ao do alumínio, pelo que as cargas de alumínio reduzem o coeficiente de expansão térmica (CTE – Coefficient of Thermal Expansion) do compósito. Deste facto resulta que a utilização de materiais compósitos aumenta a estabilidade dimensional e, cumulativamente, reduz as tensões térmicas prejudiciais à vida do molde. Consequentemente, a utilização de compósitos beneficia a funcionalidade e a durabilidade dos moldes de injeção de termoplásticos, que estão sujeitos a ciclos térmicos com amplitudes de variação de temperatura superiores a 100°C e temperaturas de injeção da ordem dos 200°C.

A redução do CTE em compósitos carregados com partículas faz-se, em geral, numa proporção directa com a quantidade de carga utilizada, dependendo em menor escala da sua natureza. Na formulação em que se atinge maior densidade de empacotamento do pó metálico no compósito do sistema A (compósito AG2) verifica-se um valor de CTE igual a  $3.7 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$  (figura 4.58a).



**Figura 4.58** (a) Variação do coeficiente de expansão térmica em função do sistema epoxídico e tipo de formulação; (b) Influência da fracção de partículas grossas no coeficiente de expansão térmico.

O sistema B apresenta valores superiores de CTE para as mesmas formulações, o que pode ser explicado pelo valor mais elevado do sistema B sem carga. A figura 4.58b mostra que os CTE mais reduzidos correspondem a fracções percentuais  $X_G$  de 50 e 75, no sistema epoxídico A (compósitos AG1 e AG2, respectivamente), que correspondem como já foi dito a um empacotamento máximo. As baixas concentrações de fibras moídas nos compósitos AFV e AFC originam alterações do CTE pouco significativas.

#### 4.2.10 Modelos matemáticos para o módulo elástico

Admite-se que os compósitos baseados em fases dispersas constituídas por partículas e fibras moídas obtidos por vazamento, podem ser considerados aproximadamente isotrópicos, pois a distribuição das fases é aproximadamente aleatória no espaço 3D.




















Relativamente à modelação do comportamento mecânico, a pesquisa foi focada no módulo elástico, pois as propriedades relacionadas com a falha do material são muito difíceis de prever, dada a complexidade dos mecanismos que condicionam a rotura dos materiais compósitos. Os modelos propostos são semi-empíricos e referem-se a propriedades macroscópicas do compósito. São aproximações, pois não se sabe com rigor, devido à complexidade de interacções que existem na interface, quais as variáveis mais significativas que condicionam as propriedades destes materiais fortemente dependentes das características da interface. Nesta área tem sido desenvolvida muita pesquisa, no entanto é impossível criar modelos teóricos para caracterizar o comportamento mecânico destes compósitos, pois o papel da interface está ainda longe de ser cabalmente entendido. Por isso, recorre-se a modelos empíricos ou semi-empíricos, como é o presente caso.

Em geral, fases dispersas como partículas metálicas e fibras são mais resistentes e rígidas que a matriz, afectando as propriedades mecânicas da mistura. Partículas e fibras actuam como obstáculos à deformação da resina sob carga. A capacidade inicial de deformação é restringida e o módulo aumenta com a fracção volumétrica de fibras ou partículas ( $V_f$  e  $V_p$ , respectivamente). Para a mesma concentração, quando o diâmetro das fibras ou o tamanho das partículas metálicas aumenta, a sua quantidade diminui. Estas variáveis provocam portanto efeitos opostos no valor do módulo do compósito.

#### 4.2.10.1 Materiais

Baseado no estudo desenvolvido com os dois sistemas epoxídicos A e B, com estruturas e propriedades muito diferentes, apresenta-se na tabela 4.9 o esquema geral dos diferentes compósitos formulados com partículas de alumínio e fibras moídas de vidro ou de carbono. As fracções volumétricas são indicadas nas tabelas 4.10 e 4.11, apresentadas mais à frente.

**Tabela 4.9** Esquema das diferentes formulações usadas para obter dados experimentais para aferir os modelos apresentados.

Matriz epoxídica		Compósitos					
		AF BF	AG2 BG2	AV BV	AC BC	AFV	AFC
A							
B							
Fase dispersa	Tamanho (μm)	1 fase			2 fases		
Alumínio F <sub>1</sub>	45						
Alumínio G	1400						
Fibras moídas V	215x10.8 (l <sub>f</sub> x d <sub>f</sub> )						
Fibras moídas C	63x6.9 (l <sub>f</sub> x d <sub>f</sub> )						

As fases dispersas usadas foram:

- Partículas de alumínio da classe F<sub>1</sub> ( $V_p = 0.38, 0.41$  e  $0.45$  para os compósitos alumínio/epóxido);
- Mistura de partículas de alumínio das classes G e F<sub>1</sub> ( $V_p = 0.50$ );
- Fibras de vidro moídas (V);
- Fibras de carbono moídas (C);

Foram formulados dois tipos de compósitos, simples (com uma única fase dispersa), e híbrido, com uma mistura de partículas de alumínio fino ( $V_p = 0.41$ ) e fibras.

#### 4.2.10.2 Reforço por partículas

Os modelos baseados na regra das misturas (equações 2.11 e 2.12) revelaram-se com pouco interesse prático, dado que fornecem apenas aproximações muito grosseiras entre os valores teóricos e os experimentais, como se pode ver na tabela 4.10 [Krock e Shepard, 1963].  $E_c \text{ sup.}$  e  $E_c \text{ inf.}$  são os limites superior e inferior do módulo, respectivamente. O cálculo tem apenas em conta o volume de partículas e os módulos elásticos das fases.

**Tabela 4.10** A regra das misturas está muito longe de reproduzir a variação do módulo elástico em resinas carregadas com pó de alumínio.

Compósito	$V_p$	$E_m$ (GPa)	$E_p$ (GPa)	$E_c \text{ sup.}$ (GPa)	$E_c \text{ inf.}$ (GPa)	$E_c \text{ exp.}$ (GPa)
AG2	0.50	2.75	69	35.9	0.99	11.5
AF	0.45	2.75	69	32.6	0.99	7.6
AF	0.41	2.75	69	29.9	0.99	7
AF	0.38	2.75	69	27.9	0.99	6.5
BG2	0.50	2.5	69	35.7	0.99	9.5
BF	0.38	2.5	69	27.7	0.99	6.1

Outro modelo testado nas formulações compósitas estudadas para a previsão do módulo, foi o de Halpin-Tsai-Nielsen, o qual é baseado nas equações 2.13, 2.14 e 2.15 [Nielsen e Landel, 1994]. Como se pode ver pelos resultados apresentados na tabela 4.11, a taxa de variação com a fracção volumétrica de partículas no modelo é superior à taxa de variação verificada nos resultados experimentais.

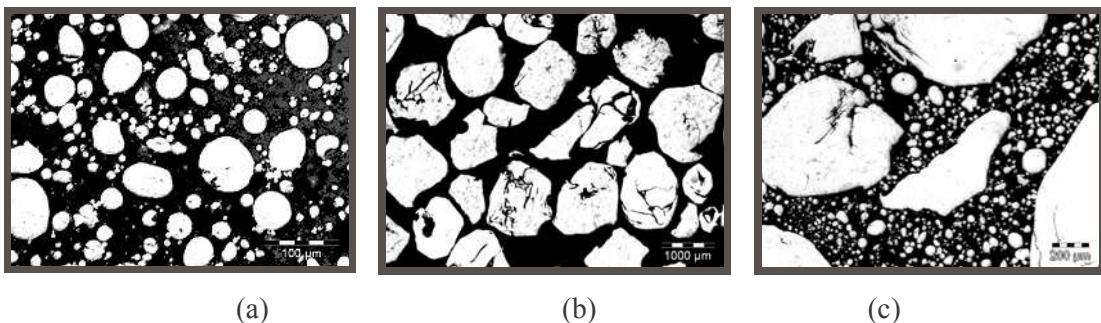
#### Modelo semi-empírico proposto

O modelo de Halpin-Tsai-Nielsen aponta como factores preponderantes, a fracção volumétrica de partículas, a relação  $E_p / E_m$  e a máxima fracção volumétrica de partículas,  $V_{pm}$  (ver .equação 2.15).

O estudo das misturas de resinas epoxídicas com partículas de alumínio revelou que o tamanho, a distribuição de tamanhos das partículas e a viscosidade da mistura afectam significativamente a resistência e as constantes elásticas do material. Constata-se que a adição de partículas finas de alumínio da classe F apresentando área superficial elevada por unidade de volume conduzem a elevadas viscosidade de mistura com o sistema epoxídico. Isto conduz a fracções volumétricas de alumínio máximas relativamente baixas. Quando se usam partículas maiores (classe G) temos um efeito oposto ao descrito, logo é permitido utilizar concentrações mais altas. Mas se forem usadas misturas de partículas grossas e finas atingimos o máximo da fracção volumétrica permitida, isto é concentrações máximas, pois as partículas menores preenchem o espaço entre as maiores (ver figura 4.59). Como se pode ver pelo gráfico da figura 4.60, o módulo está relacionado com a distribuição de tamanhos das partículas, pois estas afectam a capacidade de mistura dos sistemas epoxídicos.

**Tabela 4.11** O modelo de Halpin-Tsai-Nielsen fornece valores que se afastam dos valores experimentais nas resinas carregadas com partículas de alumínio, à medida que a fracção volumétrica de partículas aumenta.

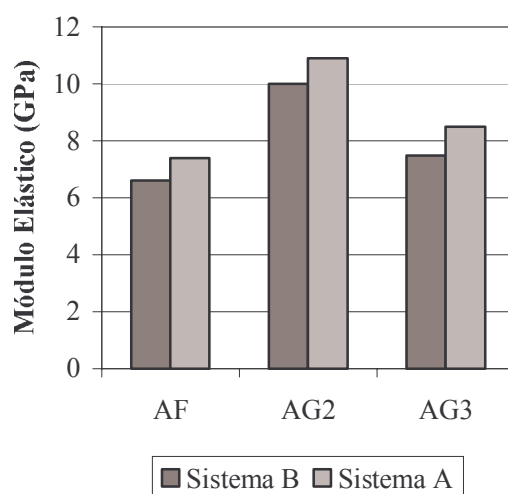
Comp.	V <sub>p</sub>	E <sub>m</sub> (GPa)	E <sub>p</sub> (GPa)	E <sub>p</sub> /E <sub>m</sub>	A	B	φ	E <sub>C</sub> teór. (GPa)	E <sub>C</sub> exp. (GPa)
AF	0.50	2.75	69	25.1	0.5	0.98	1.555	12.8	11.5
AF	0.45	2.75	69	25.1	0.43	0.9825	1.4995	9.1	7.6
AF	0.41	2.75	69	25.1	0.39	0.984	1.4053	8.1	7
AF	0.38	2.75	69	25.1	0.33	0.9865	1.4218	6.4	6.5
BF	0.38	2.5	69	27.6	0.33	0.952	1.4218	5.6	6.1
BF	0.50	2.5	69	27.6	0.5	0.952	1.4218	10.6	9.6



**Figura 4.59** Micrografias ópticas de compósitos de matriz polimérica com diferentes classes de partículas de alumínio: (a) AF; (b) AG3 ; (c) AG2.



Como se pode ver na tabela 4.11, os valores calculados pelo modelo de Halpin (ver secção 2.4.2) não se ajustam bem aos valores experimentais. Daí o ter-se procurado criar outro modelo no qual se introduziram alterações para se ter em conta o efeito das referidas variáveis no grau de empacotamento máximo das partículas na resina. A fórmula final, embora mantendo o cálculo dos parâmetros A e B idêntico ao modelo original, foi modificada para se ajustar melhor aos resultados experimentais.



**Figura 4.60** A distribuição de tamanhos de partículas afecta a capacidade de empacotamento destas nas misturas com sistemas epoxídicos influenciando o valor do módulo elástico dos compósitos.

O modelo melhorado pode ser agora descrito por:

$$E_c = 9.4 B E_m V_{pm} (A B V_p)^{0.25} \quad (4.2)$$

em que:

$$A = Ke - 1, \quad e \quad B = [(E_p / E_m) - 1] / [(E_p / E_m) + A] \quad (4.3)$$

O termo  $V_{pm}$ , (fracção volumétrica máxima de partículas) que no modelo de de Halpin-Tsai-Nielsen era calculado através de valores tabelados em função da forma das partículas e configuração do empacotamento, no modelo actual é um valor experimental que passou a reflectir a capacidade de empacotamento real dos pós metálicos na resina líquida. Foi experimentalmente determinado para uma viscosidade de 55 Pa.s (Brookfield, haste 7, 50 rpm) que corresponde a um limite em que o fluxo ainda é possível e que depende basicamente da viscosidade da resina, tamanho e distribuição de

tamanhos das partículas. Como se pode ver a correlação do modelo proposto com os valores experimentais, que são apresentados na tabela 4.12, melhorou significativamente.

A fraca correlação dos valores teóricos com os experimentais revela que o modelo de Halpin-Tsai-Nielsen peca por simplificar demasiado o cálculo, pois não considera o papel da interface e a geometria das partículas no cálculo do comportamento mecânico.

**Tabela 4.12** Ajustamento do modelo matemático proposto para o módulo elástico aos resultados experimentais.

Comp.	$V_p$	$E_m$ (GPa)	$E_p$ (GPa)	$E_p/E_m$	A	B	$V_{pm}$	$E_C$ teor. (GPa)	$E_C$ exp. (GPa)
AG2	0.50	2.75	69	25.1	0.5	0.98	0.62	11.5	11.9
AF	0.45	2.75	69	25.1	0.43	0.9825	0.45	7.3	7.6
AF	0.41	2.75	69	25.1	0.39	0.984	0.45	7.1	7.0
AF	0.38	2.75	69	25.1	0.33	0.9865	0.45	6.5	6.5
BF	0.38	2.5	69	27.6	0.33	0.952	0.41	5.7	6.1
BF	0.50	2.5	69	27.6	0.5	0.952	0.59	9.7	9.6

#### 4.2.10.3 Reforço por fibras

Os modelos relativos ao comportamento mecânico de compósitos, estão em geral dirigidos para a utilização de fibras contínuas e fibras curtas que garantem um reforço estrutural mais eficiente que as fibras moídas. Estas últimas apresentam comprimentos, em geral, inferiores aos comprimentos críticos respectivos. Foi analisada a aplicabilidade destes modelos para preverem o comportamento dos compósitos reforçados com fibras moídas e numa segunda etapa analisou-se o motivo da falta de ajustamento, criando-se, posteriormente, um novo modelo mais adaptado às formulações usadas.

O modelo de Halpin-Tsai baseado nas equações 2.20 a 2.25 [Halpin e Tsai, 1969], apesar da sua complexidade e de incluir muitos parâmetros, designadamente o módulo longitudinal e transversal das fibras, a razão comprimento-diâmetro das fibras, a fracção volumétrica das fibras e o módulo da matriz, não se ajusta convenientemente aos compósitos estudados em que foram utilizadas fibras moídas (tabela 4.13).

No presente caso, em que se estão a usar fibras com comprimentos,  $l_f$ , inferiores ao comprimento crítico,  $l_c$ , parte-se do pressuposto que há um parâmetro que agrupa  $l_f$ ,  $l_c$  e  $d_f$ , representando a influência da geometria das fibras e a qualidade da interface (capacidade de transmissão de carga da matriz para as fibras) que influenciam a rigidez do compósito. A adição de fibras a uma matriz já carregada com alumínio aumenta a sua rigidez, logo tem um efeito aditivo. Por esta razão, foi usado um modelo baseado na regra das misturas. O termo que se procurou adaptar ao comportamento deste compósito híbrido, foi obviamente o termo relativo à fibra. Para além de incorporar o módulo, a fracção volumétrica das fibras, o diâmetro e o comprimento das fibras, o parâmetro  $l_c$  foi também incluído de modo a promover uma boa correlação entre os valores teóricos e práticos.

**Tabela 4.13** Valores do módulo elástico dados pelo modelo de Halpin-Tsai e os obtidos experimentalmente. Há um certo desfazamento entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo.

Compósito com fibras	$V_f$	$l_f/d_f$	$E_f/E_m$	$\eta_L$	$\eta_T$	$E_L$	$E_T$	$E_C$ teór.	$E_C$ exp.
AFV	0.02	19.9	10.5	0.19	0.76	8.09	7.22	<b>7.39</b>	<b>7.1</b>
AFV	0.04	19.9	10.5	0.19	0.76	9.18	7.44	<b>7.79</b>	<b>7.3</b>
AFC	0.02	9.1	33.1	0.63	0.91	8.71	7.26	<b>7.55</b>	<b>7.7</b>
AFC*	0.04	9.1	33.1	0.63	0.91	10.46	7.53	<b>8.12</b>	<b>7.3-8.2</b>
AC	0.15	9.1	84.3	0.81	0.97	9.88	3.65	<b>4.90</b>	<b>6.6</b>
AV	0.15	19.9	26.8	0.39	0.90	9.48	3.58	<b>4.76</b>	<b>5.1</b>
BC	0.11	9.1	92.8	0.83	0.97	7.32	3.10	<b>3.94</b>	<b>6.1</b>
BV	0.13	19.9	29.5	0.41	0.90	8.26	3.17	<b>4.19</b>	<b>4.8</b>

\* O compósito AFC com a  $V_f$  de 0.04 (fibras de carbono) apresenta resultados com baixa reprodutibilidade devido a dificuldades de processamento.

Assim, o modelo semi-empírico proposto para  $l_f < l_c$  foi o seguinte:

$$E_c = \frac{0.22 E_f l_f^{0.7} V_f^{0.9}}{l_c^{0.5} d_f^{0.2}} + E_m (1 - V_f) \quad (4.4)$$

Os comprimentos críticos foram calculados através do ensaio de fragmentação, tendo-se obtido:

- Fibras de carbono  $l_c = 0.596$  mm;

- Fibras de vidro  $l_c = 0.852 \text{ mm}$ .

Os resultados da aplicação deste novo modelo estão sumariados na tabela 4.14.

**Tabela 4.14** Bom ajustamento do modelo matemático proposto aos resultados experimentais.

<b>Compósito com fibras</b>	<b><math>V_f</math></b>	<b><math>l_f/d_f</math></b>	<b><math>l_c (\mu\text{m})</math></b>	<b><math>E_f</math> (GPa)</b>	<b><math>E_m</math> (GPa)</b>	<b><math>E_C \text{ teó.}</math> (GPa)</b>	<b><math>E_C \text{ exp.}</math> (GPa)</b>
<b>AFV</b>	0.02	18.7	853	73.7	7	<b>7.30</b>	<b>7.1</b>
<b>AFV</b>	0.04	18.7	853	73.7	7	<b>7.54</b>	<b>7.3</b>
<b>AFC</b>	0.02	8.4	596	231.9	7	<b>7.62</b>	<b>7.7</b>
<b>AFC*</b>	0.04	8.4	596	231.9	7	<b>8.14</b>	<b>7.3-8.2</b>
<b>AC</b>	0.15	8.4	596	231.9	2.75	<b>6.92</b>	<b>6.6</b>
<b>AV</b>	0.15	18.7	853	73.7	2.75	<b>4.97</b>	<b>5.1</b>
<b>BC</b>	0.11	8.4	596	231.9	2.5	<b>5.77</b>	<b>6.1</b>
<b>BV</b>	0.13	18.7	853	73.7	2.5	<b>4.54</b>	<b>4.8</b>

\* O compósito AFC com a  $V_f$  de 0.04 (fibras de carbono) apresenta resultados com baixa reprodutibilidade devido a dificuldades de processamento.

#### 4.2.10.4 Conclusões

O modelo matemático proposto para os polímeros reforçados por partículas metálicas foi parcialmente baseado no modelo de Halpin-Tsai-Nielsen. Embora este último modelo procure considerar todos os factores que poderão contribuir para uma maior aproximação ao real comportamento mecânico do material, contém um termo relativo à fracção volumétrica máxima de partículas que não parece estar bem definido. A contribuição do tamanho das partículas e a capacidade molhante do sistema polimérico é omitida. Estes parâmetros influenciam as propriedades da interface matriz-partícula, designadamente na respectiva força de ligação e rigidez e, certamente no comportamento mecânico do compósito. A fracção de partículas volumétrica máxima obtida experimentalmente reflecte estas interacções e permite que o modelo semi-empírico se ajuste com mais rigor aos resultados experimentais.

Os modelos existentes na literatura científica, frequentemente não contemplam as fibras moídas, pois parte-se do princípio que a respectiva capacidade de reforço nas misturas compósitas não é significativa. No entanto, os resultados experimentais mostraram uma significativa melhoria das

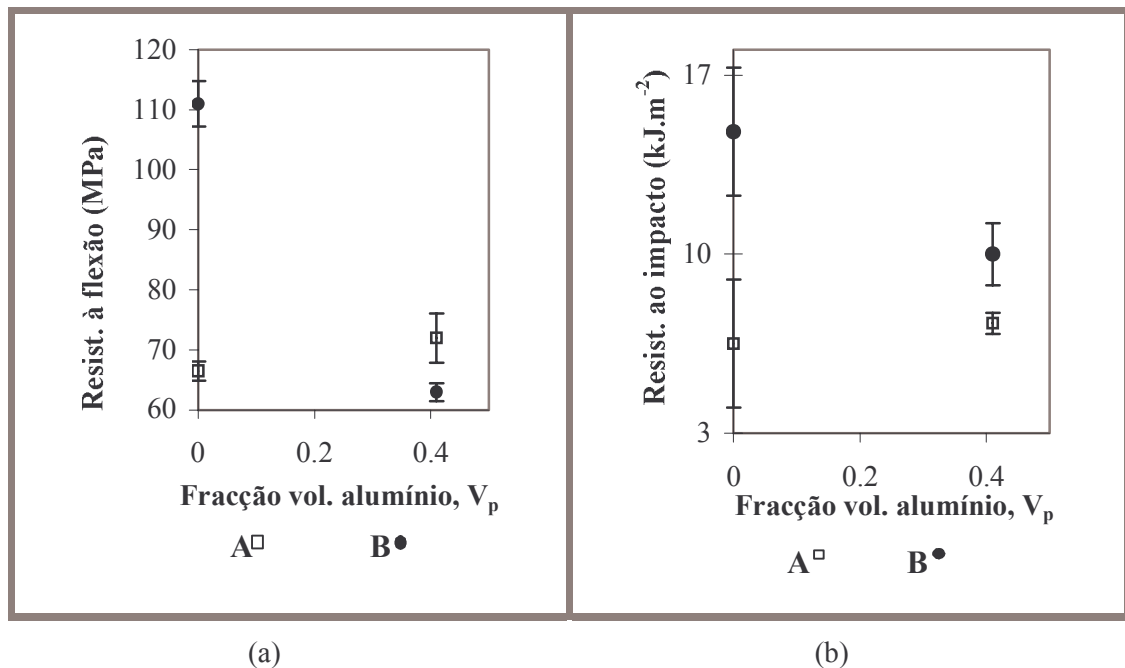
propriedades mecânicas, sugerindo que a contribuição das fibras moídas é mais efectiva do que seria previsível. A boa correlação obtida entre os valores teóricos e os experimentais demonstra que a contribuição do parâmetro que agrupa  $l_f$ ,  $d_f$  e  $l_c$  é importante para a determinação do módulo elástico. Mostra também a contribuição da geometria das fibras e do comprimento crítico para a rigidez global do compósito.

O módulo final do compósito pelo modelo proposto, baseado na regra das misturas, resulta da soma da contribuição da matriz com a das fibras. Este modelo foi só aplicado às partículas de alumínio e fibras de vidro e carbono, mas considera não só uma fase dispersa, mas também a mistura de partículas e fibras. Por fim, parece aceitável, no caso de compósitos híbridos, isto é, quando contêm duas ou mais fases dispersas, concluir que os efeitos das fases na constante elástica podem ser considerados de natureza independente e aditiva. Por exemplo, quando se estuda um compósito híbrido (com fibras e partículas), e o modelo das fibras é aplicado, deve assumir-se que o módulo da matriz polimérica é o referente ao compósito já com o reforço de partículas.

### 4.3 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DE INTERFACES

#### 4.3.1 Caracterização da adesão partícula/matriz

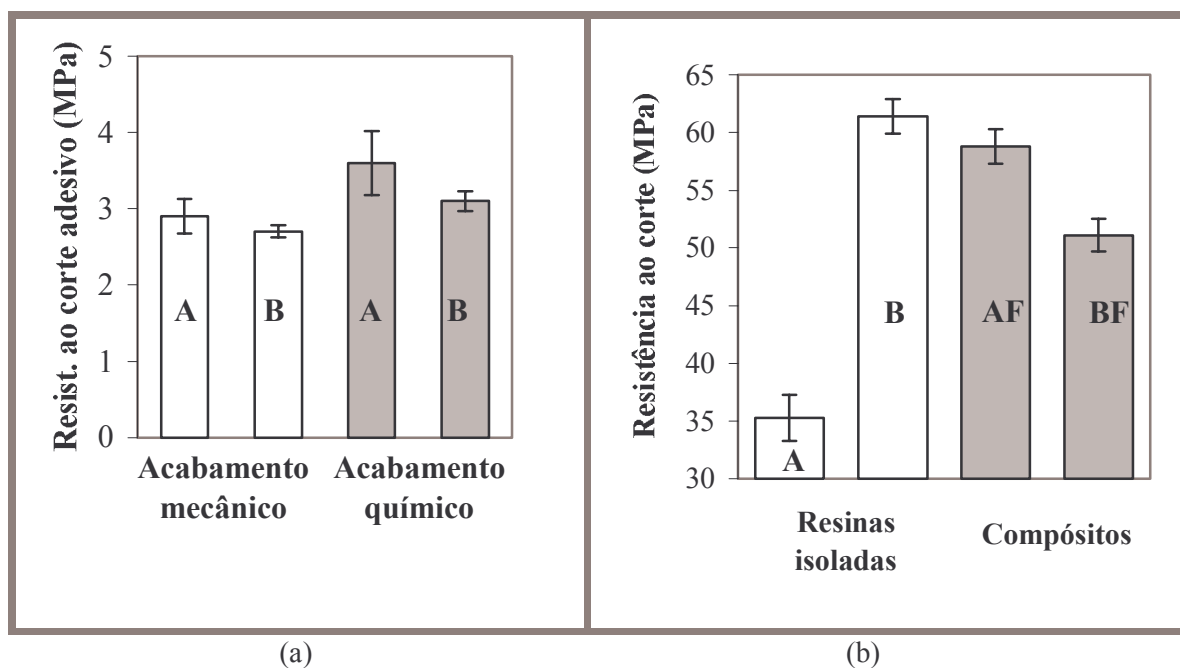
Os ensaios de resistência à flexão e Charpy revelaram que o comportamento mecânico dos dois sistemas epoxídicos, é fortemente influenciado pela adição de partículas de alumínio (figura 4.61). O sistema A não carregado que é caracterizado por heterogeneidade estrutural e densidade de reticulação elevadas, apresenta uma resistência e uma tenacidade mais baixa que o sistema B. A adição de alumínio no sistema A melhora ligeiramente a resistência à flexão e a resistência ao impacto, embora neste último caso seja difícil tirar uma conclusão devido à grande dispersão de resultados no estado não carregado. No sistema B, a adição de alumínio teve o efeito contrário, isto é houve uma redução do desempenho mecânico. Com a adição de alumínio, ambos os sistemas exibem valores de resistência à flexão e ao impacto mais próximos. Estas alterações podem ser explicadas pela influência dominante da interface partículas de alumínio/resina no desempenho mecânico.



**Figura 4.61** Efeito da concentração de alumínio (classe F) no comportamento mecânico dos sistemas epoxídicos A e B na: (a) Resistência à flexão, (b) Resistência ao impacto Charpy.

#### 4.3.1.1 Ensaios de resistência adesiva da interface em junta sobreposta

Os testes de resistência adesiva dos 2 sistemas epoxídicos com o alumínio não foram muito esclarecedores. O sistema A, independentemente da tecnologia usada na preparação da superfície da junta, revela valores médios de resistência da ligação adesiva com alumínio ligeiramente mais elevados do que o sistema B (figura 4.62a). No entanto, a dispersão dos resultados obtidos em A é mais elevada do que em B. A mais baixa viscosidade do sistema A contribui para uma melhor molhagem e ligação. Por outro lado, estudos recentes, baseados em análises XPS, revelaram que há interação das moléculas de azoto das resinas epoxídicas com o alumínio oxidado e hidrolizado e constituem provavelmente a principal contribuição para a adesão nestes sistemas [Barthes, 1996; Fauquet et al., 1994]. Como o sistema A possui uma concentração de grupos amina de cerca 4 vezes superior ao sistema B, possivelmente tende a desenvolver maior interacção química com o alumínio que o sistema B.

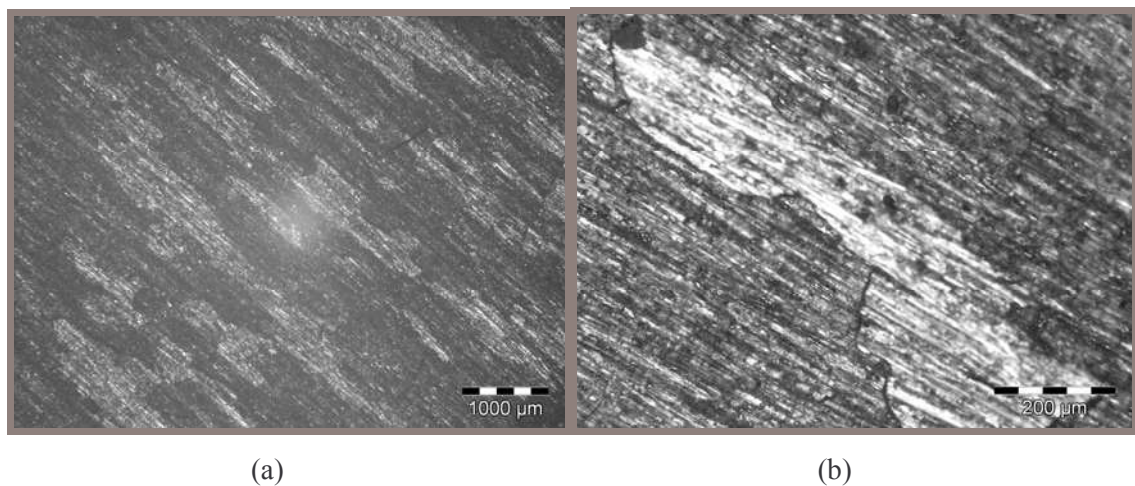


**Figura 4.62** Resistências obtidas em ensaios de corte: (a) corte adesivo em juntas simplesmente sobrepostas de chapas de alumínio com filme adesivo dos sistemas epoxídicos A e B, com diferente preparação de superfície; (b) corte directo dos sistemas A, B, AF e BF

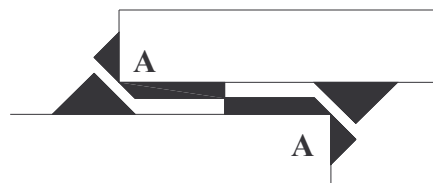
A superfície de fractura (figura 4.63) revela uma falha predominantemente de tipo interfacial. As diferentes manchas cromáticas que se observam nas imagens de microscopia óptica revelam que as

fendas de rotura propagam-se alternadamente através das duas superfícies unidas pela resina epoxídica.

Conforme é largamente referido em trabalhos científicos que utilizam metodologias analíticas, numéricas ou experimentais, as extremidades da zona de sobreposição são as que apresentam tensões mais elevadas [Adams et al., 1997; Magalhães, 1998]. Coker (1912) e Inglis (1923), usando a técnica da fotoelasticidade, demonstram que as tensões nos topos dos substratos apresentavam uma magnitude de, aproximadamente, quatro vezes a tensão de corte aplicada. Em substratos rígidos, como no presente estudo, a fissura inicia-se nos locais assinalados por A na figura 4.64 e progride com a forma assinalada na figura. Tratando-se de espessuras reduzidas e resinas com baixa capacidade de deformação, o colapso deve ser instantâneo após a iniciação da fractura, o que explica os reduzidos valores da tensão de corte encontrados.



**Figura 4.63** Imagens obtidas por microscopia óptica da superfície de fractura no ensaio de resistência ao corte na interface alumínio-resina dos sistemas epoxídicos: (a) sistema A; (b) sistema B.

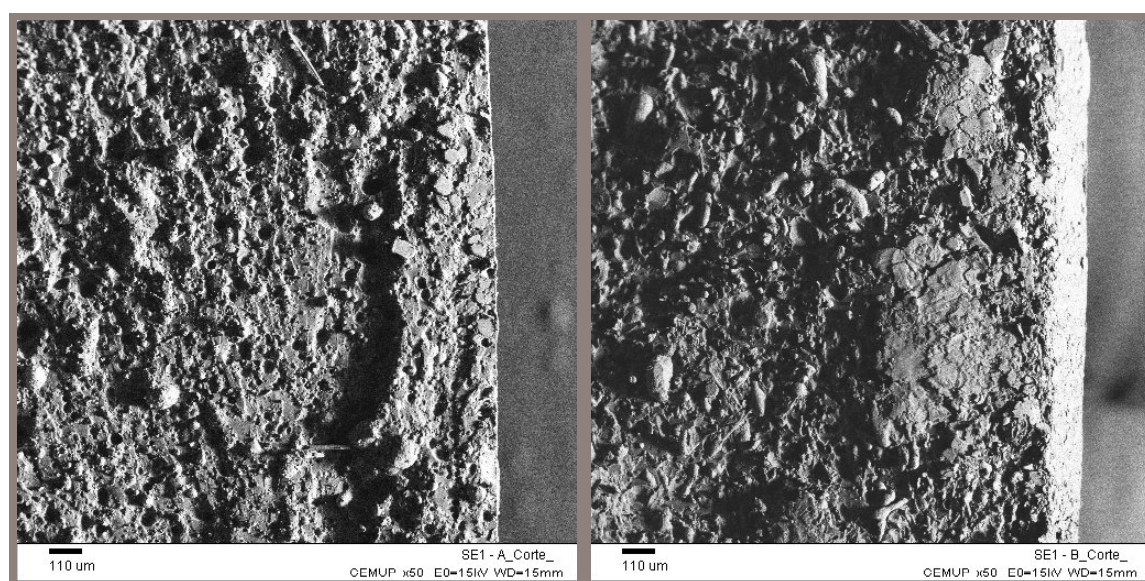


**Figura 4.64** Desenho esquemático do modelo teórico de formação e desenvolvimento de fissuras em juntas de sobreposição (material adesivo a tracejado sólido).



### Ensaio ao corte na direcção da espessura

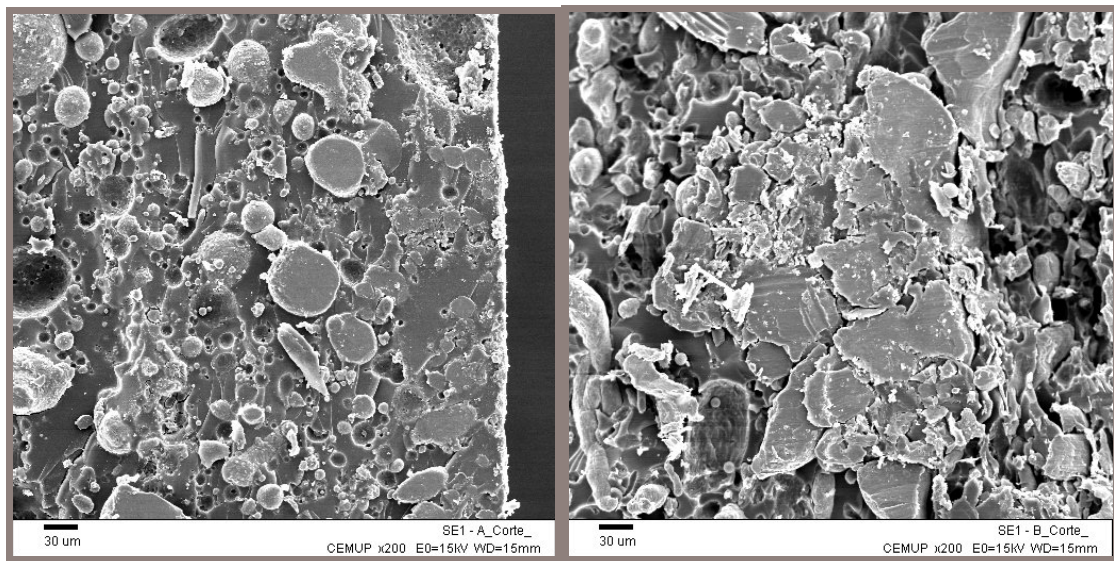
Os resultados do ensaio de corte na direcção da espessura estão apresentados na figura 4.62b. A resistência ao corte do sistema epoxídico B é largamente superior à do sistema A. A adição de partículas de alumínio da classe F a estes dois sistemas epoxídicos altera significativamente esta ordem de valores. O compósito AF não só melhora a respectiva resistência ao corte relativamente à matriz epoxídica isolada A, como também supera a resistência do compósito BF. As imagens SEM da superfície de corte mostram uma região inicial (do lado direito) em que as partículas de alumínio se encontram seccionadas pela acção de corte do punção (figuras 4.65 e 4.66). Essa zona estende-se por uma faixa mais estreita nos compósitos AF. Na restante área de corte, a jusante, as partículas são simplesmente arrancadas. As imagens da figura 4.65 destacam a topografia da superfície (técnica obtida com electrões retrodifundidos captados no detector de electrões secundários).



(a)

(b)

**Figura 4.65** Imagens SEM (obtidas junto à superfície onde se iniciou o corte, vendo-se uma zona mais homogénea correspondente à plastificação sofrida pelo material: (a) AF; (b) BF.



(a)

(b)

**Figura 4.66** Imagens SEM em que as zonas plastificadas pela acção de corte do punção são vistas com mais detalhe: (a) AF; (b) BF.

#### 4.3.1.3 Extensão da interface (Metalografia quantitativa)

O processamento de imagem e a análise metalográfica quantitativa permitem obter alguns parâmetros referentes à geometria das partículas e à extensão da interface (tabela 4.15). Esta última pode ser determinada pelos valores da área interfacial por unidade de volume do composto,  $S_v$ , que foram calculados pela equação 3.15 (pág. 205).

**Tabela 4.15** Parâmetro médio  $A_v$  de duas classes de partículas de alumínio e parâmetro  $S_v$  de diferentes compostos obtidos por processamento de imagem.

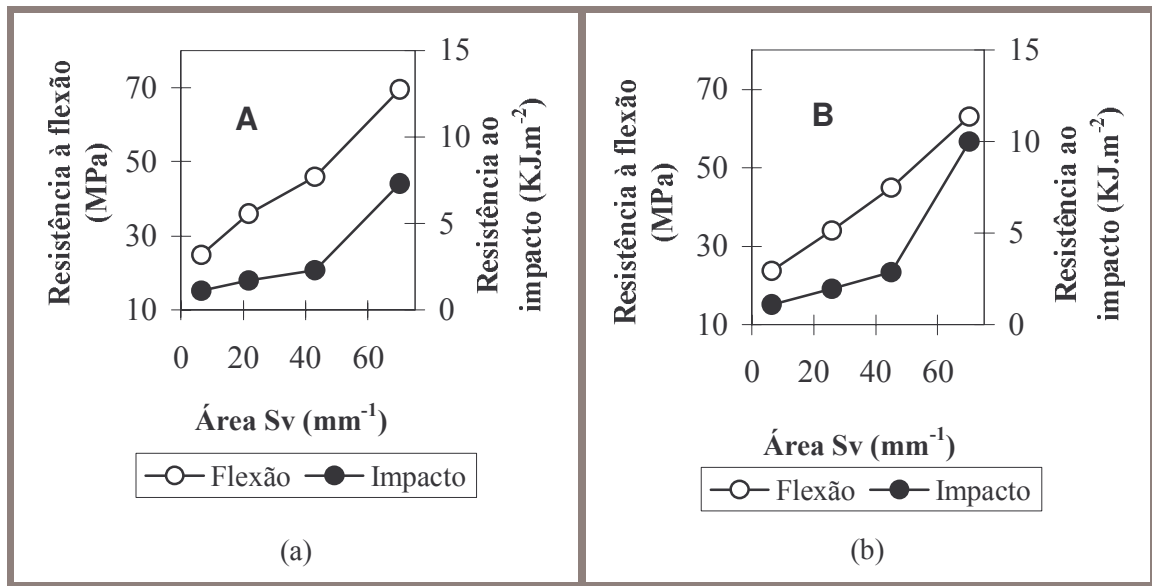
<i>Partículas de alumínio</i>			<i>Compósitos</i>			
Classe partículas	Tamanho médio* (μm)	$A_v$ (mm <sup>-1</sup> )	Tipo**	$A_v$ (mm <sup>-1</sup> )	$V_p$	$S_v = V_p A_v$ (mm <sup>-1</sup> )
			AF	171.2	0.41	70.2
			BF			
			AG1	90.0	0.5	45.0
			BG1			
Fina (F <sub>1</sub> )	45.5	171.2	AG2	51.6	0.5	25.8
Grossa (G)	1400	13	AG3	13.0	0.5	6.5
			BG3			

\*secção 4.1.2.3; \*\*composições indicadas na tabela 3.4

Os compósitos que contêm partículas grossas de alumínio apresentam uma extensão de interface muito reduzida, facto que é revelado pelo baixo valor de  $S_v$ . Valores elevados do factor  $S_v$  significam que a área superficial aumenta substancialmente em 3 dimensões e a energia total das interações superficiais deverá aumentar proporcionalmente à área de superfície. Como se supõe que estas interações contribuem para a adesão, o factor  $S_v$  constitui um parâmetro importante no estudo das interfaces. Pode ser usado como medida da área da interface alumínio-resina. Depende da concentração de alumínio, do tamanho, rugosidade e distribuição das partículas.

Os valores de  $S_v$  para os compósitos AF, BF, AG3 e BG3 foram determinados directamente através de medidas estereológicas já referidas em microscopia óptica. Dividindo estes valores por  $V_p$ , obtêm-se os valores correspondentes de  $A_v$  para as classes de partículas finas e grossas. Estas classes de partículas têm granulometrias muito diferentes, exigindo factores de amplificação diferentes no processo de aquisição de imagem. Por esta razão, o parâmetro  $S_v$  dos compósitos preparados com uma mistura das duas classes de partículas de alumínio (AG1, AG2, BG1 e BG2) foi estimado indirectamente através dos resultados obtidos nos compósitos preparados com partículas de alumínio só finas e só grossas (ver tabela 4.15). Nestes últimos compósitos calcula-se o respectivo  $A_v$  através da regra das misturas e multiplica-se este valor por  $V_p$ , obtendo-se assim os valores de  $S_v$ .

Nos compósitos apresentados na tabela 4.15 foram realizados testes de resistência à flexão e resistência ao impacto, sendo os resultados comparados com as respectivas áreas interfaciais  $S_v$  (figura 4.67). Constata-se que há uma estreita relação da resistência à flexão e da resistência ao impacto com a área interfacial  $S_v$ . A evolução do comportamento mecânico, em ambos os sistemas A e B, em função da área  $S_v$ , é semelhante, como mostram as figuras 4.67a e 4.67b.



**Figura 4.67** Resistência à flexão e resistência ao impacto vs Sv em compósitos baseados em: (a) sistema epoxídico A; (b) sistema epoxídico B.

#### 4.3.1.4 Geometria da interface

A forma das partículas influi também no comportamento mecânico. Na tabela 4.16 comparam-se duas classes de partículas finas com geometria diferente, logo com áreas  $S_v$  diferentes. Esta tabela apresenta ainda os resultados dos ensaios à flexão e ao impacto Charpy dos compósitos AF e AF2. As partículas  $F_2$  mais irregulares que as partículas  $F_1$ , apresentam áreas  $S_v$  mais elevadas a que corresponde um melhor desempenho mecânico, designadamente em relação à resistência ao impacto. Estes resultados mostram uma potencial correlação entre a geometria da interface e o parâmetro  $S_v$  (que mede a extensão da interface) e a resistência do compósito.

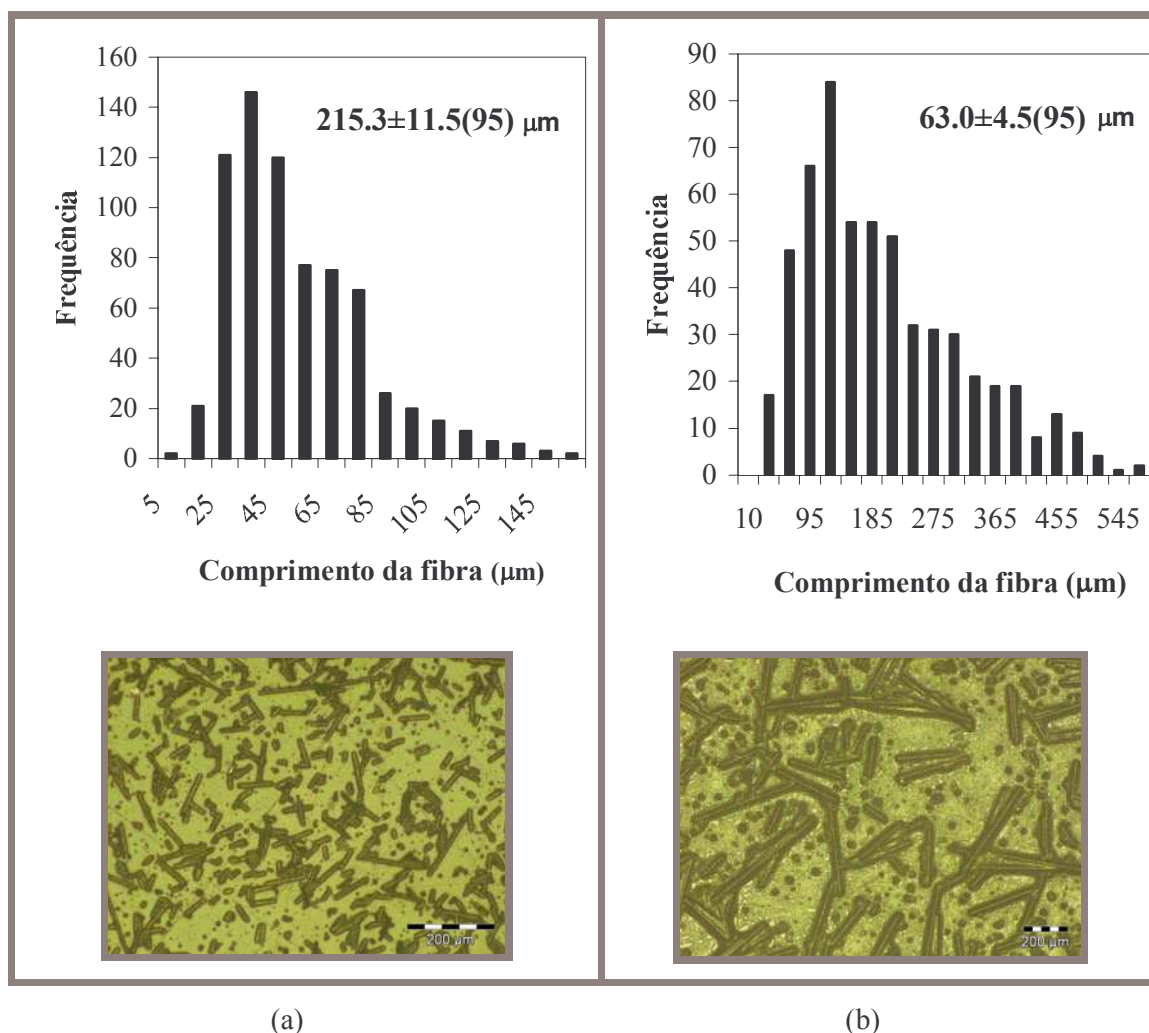
**Tabela 4.16** Correlação entre a resistência à flexão e resistência ao impacto com a área interfacial  $S_v$  dos compósitos AF e AF2, formulados com partículas de alumínio fino com geometrias diferentes ( $F_1$  e  $F_2$ ).

Tipo de compósito	Tipo de partículas	$V_p$	$S_v$ (mm <sup>-1</sup> )	Resistência à flexão (MPa)	Resistência ao impacto (kJ.m <sup>-2</sup> )
AF2	$F_2$	0.41	87.2	71.5±2.9	10.0±0.5
AF	$F_1$	0.41	70.2	69.5±1.7	7.3±0.3



### 4.3.2 Determinação das dimensões das fibras moídas

O comprimento médio das fibras e a curva de distribuição de tamanhos foram calculados através de microscopia óptica, Olympus M061 (França), sistema de câmara digital Olympus DP12 e software Olympus DP Soft. As imagens revelam que as dimensões das fibras de vidro são significativamente superiores às das fibras de carbono (figura 4.68). O comprimento médio das fibras de carbono é de apenas 63  $\mu\text{m}$ . As fibras de carbono apresentam uma elevada fragilidade e durante o processo mecânico de dispersão e mistura com o sistema epoxídico estão sujeitas a um certo grau de fragmentação.



**Figura 4.68** Imagens de microscopia óptica e gráfico da distribuição de tamanhos: (a) fibras de carbono moídas e; (b) fibras de vidro moídas.

### 4.3.3 Caracterização das fibras. Ensaios de tracção de monofilamentos

#### ● Diâmetro das fibras testadas

Os diâmetros das fibras apresentam distribuições que estão representadas sob a forma de histogramas (figura 4.69). Como se pode ver, as fibras de vidro apresentam um diâmetro médio de 10.8  $\mu\text{m}$  e as fibras de carbono um valor médio de 6.9  $\mu\text{m}$ , apresentando desvios padrão relativamente baixos.

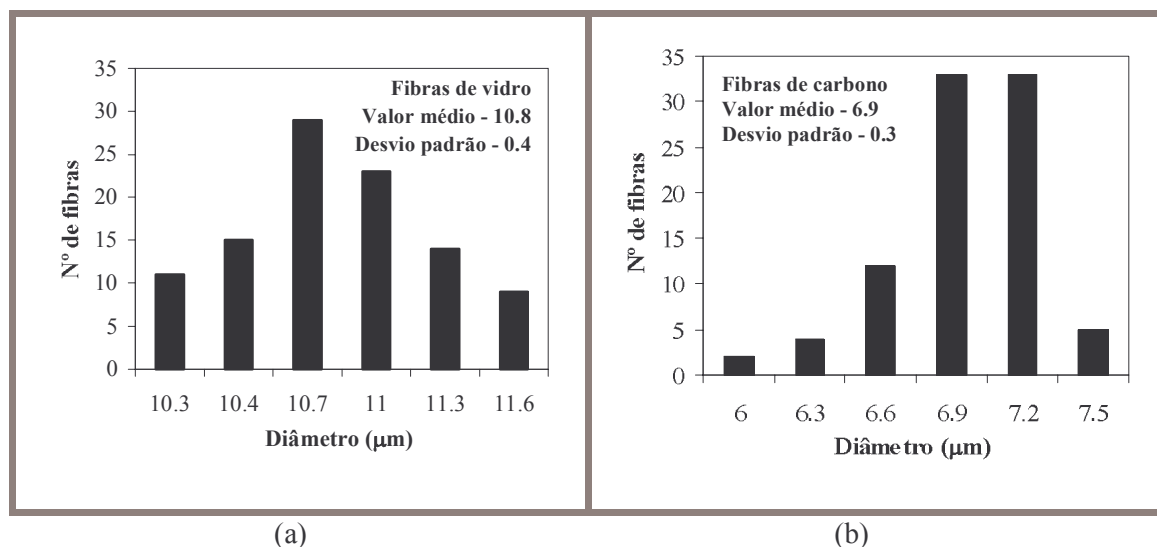


Figura 4.69 Histogramas dos diâmetros das fibras de: (a) Vidro; (b) Carbono.

#### ● Resistência à tracção das fibras

As tabelas 4.17 e 4.18 apresentam os valores médios e os desvios padrão da resistência à tracção das fibras de vidro e das fibras de carbono, obtidos para os comprimentos de referência de 5, 15 e 30 mm. Como era de esperar, os comprimentos de referência influenciam os valores da resistência das fibras. Quanto maior o comprimento das fibras, maior é o número de defeitos superficiais, aumentando a probabilidade de existência de um defeito maior que levará à quebra da fibra com uma menor tensão (teoria do elo mais fraco referida na secção 2.7.3.3.2).

#### ● Módulo de elasticidade

Para a determinação do módulo de elasticidade foi necessário determinar a deformabilidade do sistema de modo a corrigir os valores experimentais de acordo com o método descrito em 3.3.9.3. A figura 4.70

apresenta os gráficos de  $\Delta L/F$  vs  $Lo/A$  para cada tipo de fibra, assim como a recta obtida por regressão linear. A deformabilidade do sistema é representada pela ordenada na origem que, nas fibras de vidro foi de 0.45 mm/N e, nas fibras de carbono, foi de 0.56 mm/N.

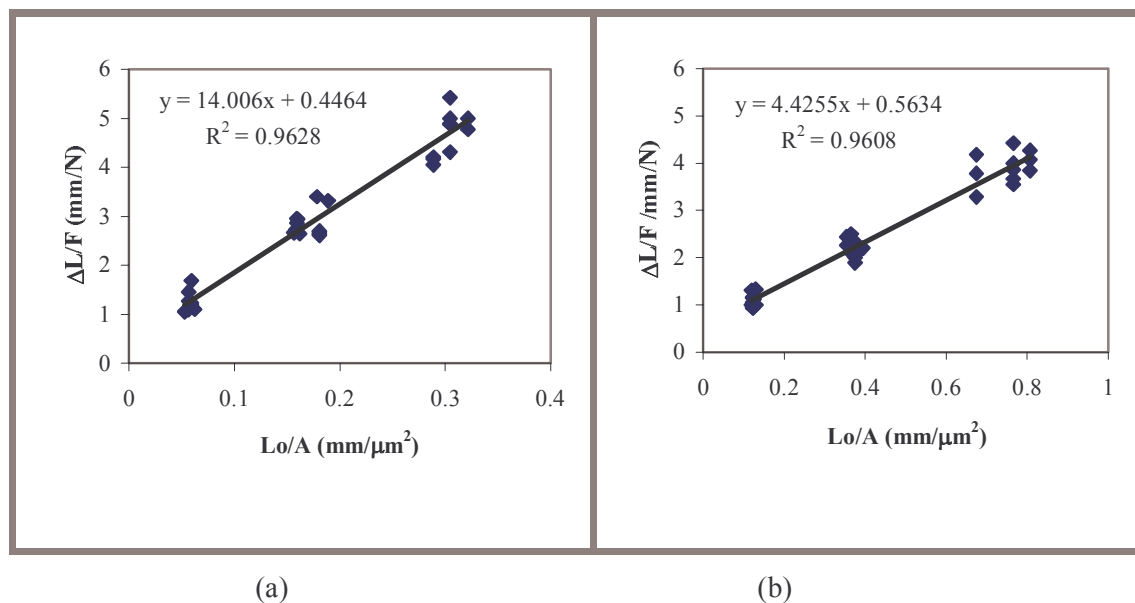
Os módulos elásticos calculados foram de 73.5 GPa e 232.2 GPa para as fibras de vidro e de carbono, respectivamente (tabela 4.19).

**Tabela 4.17** Resistência à tracção das fibras de vidro.

Comprimento de referência (mm)	Nº de fibras ensaiadas	Tensão de rotura (MPa)	
		Valor médio	Desvio Padrão
5	34	2482	404
15	34	1808	341.5
30	33	1676	384

**Tabela 4.18** Resistência à tracção das fibras de carbono.

Comprimento de referência (mm)	Nº de fibras ensaiadas	Tensão de rotura (MPa)	
		Valor médio	Desvio Padrão
5	29	4241	691
15	30	3884	726
30	30	3558	818



**Figura 4.70** Deformabilidade do sistema no ensaio de tracção de: (a) fibras de vidro e ;(b) fibras de carbono.

**Tabela 4.19** Módulo de elasticidade à tracção das fibras de vidro e de carbono.

	Nº de fibras ensaiadas	Módulo elástico (GPa)	
		Valor médio	Desvio Padrão
Fibras de vidro	31	73.5	12.0
Fibras de carbono	31	232.2	40.4

- **Análise estatística de Weibull aplicada aos resultados da tensão de rotura**

Para esta análise utilizaram-se 2 modelos:

- A distribuição de Weibull de 2 parâmetros;
- Um modelo que considera o efeito de concentração de tensões (também baseado na estatística de Weibull).

O processo de cálculo inicia-se estimando os parâmetros de Weibull (distribuição de 2 parâmetros) usando o método dos mínimos quadrados, o que implica calcular um conjunto de parâmetros para cada distância entre amarras. Estes parâmetros são usados como estimativa inicial para o cálculo através do método de máxima verosimilhança, com ajuste a cada distância entre amarras individualmente; os que se obtêm aqui, por sua vez, são usados como estimativa inicial para o cálculo através do método de máxima verosimilhança com ajuste a todas as distâncias entre amarras simultaneamente. Ou seja, todo este trabalho é realizado para obter 2 parâmetros que permitem ajustar o melhor possível a todas as distâncias simultaneamente.

Finalmente, o modelo que considera os efeitos de amarras é obtido por 2 distribuições de Weibull, uma dependente do comprimento da fibra e outra independente, ou seja, este último modelo é descrito por 4 parâmetros. O cálculo é feito usando o método da máxima verosimilhança, e os parâmetros de partida que se introduzem são um conjunto mais ou menos estruturado baseado nos parâmetros que se calcularam atrás para o modelo de Weibull de 2 parâmetros usando os diversos métodos de cálculo. Ou seja, todos os parâmetros calculados atrás são ainda necessários para efectuar o cálculo dos 4 parâmetros do modelo de concentrações de tensões nas amarras.



Os modelos estatísticos com que foram tratados os resultados experimentais, obtidos nos ensaios de tracção das fibras, permitiram ajustar os parâmetros de Weibull às fibras de vidro e de carbono estudadas e foram aplicados pela seguinte ordem:

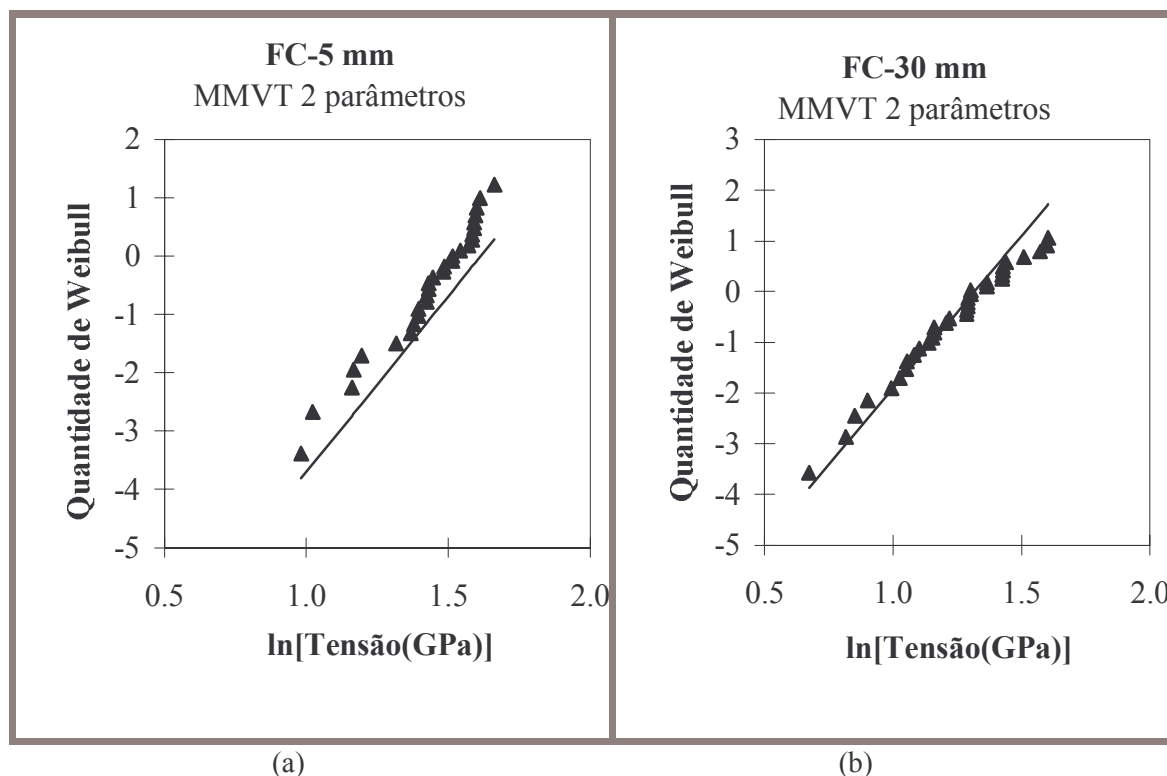
- Método dos mínimos quadrados, ajustado individualmente a cada distância entre amarras (MMQ);
- Método da máxima verosimilhança, ajustado individualmente a cada distancia entre amarras (MMV);
- Método da máxima verosimilhança ajustada para todas as distâncias simultaneamente (MMVT);
- Método do efeito de concentração de tensões nas amarras, usando 4 parâmetros (MEA).

Estes dois últimos modelos constituem o objectivo da análise, pois fornecem parâmetros que se ajustam a qualquer distância entre amarras. Mas para chegar a essa fase do cálculo tem que se determinar primeiro os outros dois parâmetros. Para realizar este cálculo até ao modelo do efeito de amarras foi utilizado um programa Fortran escrito por Stoner e modificado por Paiva [Paiva, 1997; Stoner, 1998; Paiva et al., 2000].

Estes resultados mostram que se consegue um conjunto de 2 parâmetros que traduz bem o que se passa para todas as distâncias entre amarras simultaneamente. No entanto, como era de esperar, para a distância de 5 mm, o modelo prevê valores de tensão superiores aos experimentais (figura 4.71). Isto faz sentido, dado que a esta distância entre amarras as fibras devem ter partido sobretudo devido a concentrações de tensão em torno das amarras, não chegando a atingir a sua verdadeira tensão de rotura. Isso confirma-se quando o modelo de efeito de amarras (“end-effect”), se ajusta aos efeitos de concentração de tensões nas amarras, fornecendo uma previsão mais aproximada dos resultados experimentais.

As tabelas 4.20 e 4.21 apresentam os resultados das diferentes análises estatísticas efectuadas com os dados experimentais obtidos com as fibras de vidro e de carbono, respectivamente.

O método da máxima verosimilhança forneceu o par de parâmetros que melhor se ajusta a todos os comprimentos, permitindo que a resistência média de Weibull para qualquer comprimento de fibra fosse calculada pela equação 2.65.



**Figura 4.71** Representação gráfica da análise estatística de Weibull, baseada no método da máxima verosimilhança, para as fibras de carbono com os comprimentos de: (a) 5 mm; (b) 30 mm.

**Tabela 4.20** Resultados da análise estatística de Weibull aplicada às fibras de vidro.

Modelo estatístico	Comprimento de referência (mm)	Parâmetros de Weibull				Resistência à tracção (MPa)	
		m <sub>0</sub>		σ <sub>0</sub>			
		m <sub>01</sub>	m <sub>02</sub>	σ <sub>01</sub>	σ <sub>02</sub>	σ <sub>1</sub>	σ <sub>2</sub>
MMQ	5	8.011		3.216		2.48	
	15	5.93		3.076		1.81	
	30	4.817		3.7		1.67	
MMV	5	7.710		3.242		1.93	
	15	5.320		3.247		1.54	
	30	4.799		3.713		1.64	
MMVT	5	5.492		3.378		2.33	
	15					1.90	
	30					1.68	
MEA	5	5.423	3.401	3.245	-	2.33	-
	15					1.90	-
	30					1.68	-

Como já foi dito, no modelo do efeito das amarras foram consideradas duas populações de defeitos, mas só uma é dependente do comprimento. Conhecendo os parâmetros que descrevem a resistência à tracção devido à presença de defeitos, a verdadeira resistência pode ser determinada para qualquer comprimento, usando as equações dadas. O tratamento gráfico das quantidades de Weibull em função da tensão de tracção está apresentado no Anexo IX.

**Tabela 4.21** Resultados da análise estatística de Weibull aplicada às fibras de carbono.

Modelo estatístico	Comprimento de referência (mm)	Parâmetros de Weibull				Resistência à tracção (GPa)	
		m <sub>0</sub>		σ <sub>0</sub>			
		m <sub>01</sub>	m <sub>02</sub>	σ <sub>01</sub>	σ <sub>02</sub>	σ <sub>1</sub>	σ <sub>2</sub>
MMQ	5	6.226		5.9		4.24	
	15	5.667		6.764		3.88	
	30	4.797		7.879		3.55	
MMV	5	7.980		5.527		4.25	
	15	6.324		6.415		3.89	
	30	4.781		7.901		3.55	
MMVT	5	6.011		6.573		4.67	
	15					3.89	
	30					3.46	
MEA	5	4.427	10.204	8.574	-	5.43	-
	15					4.24	-
	30					3.63	-

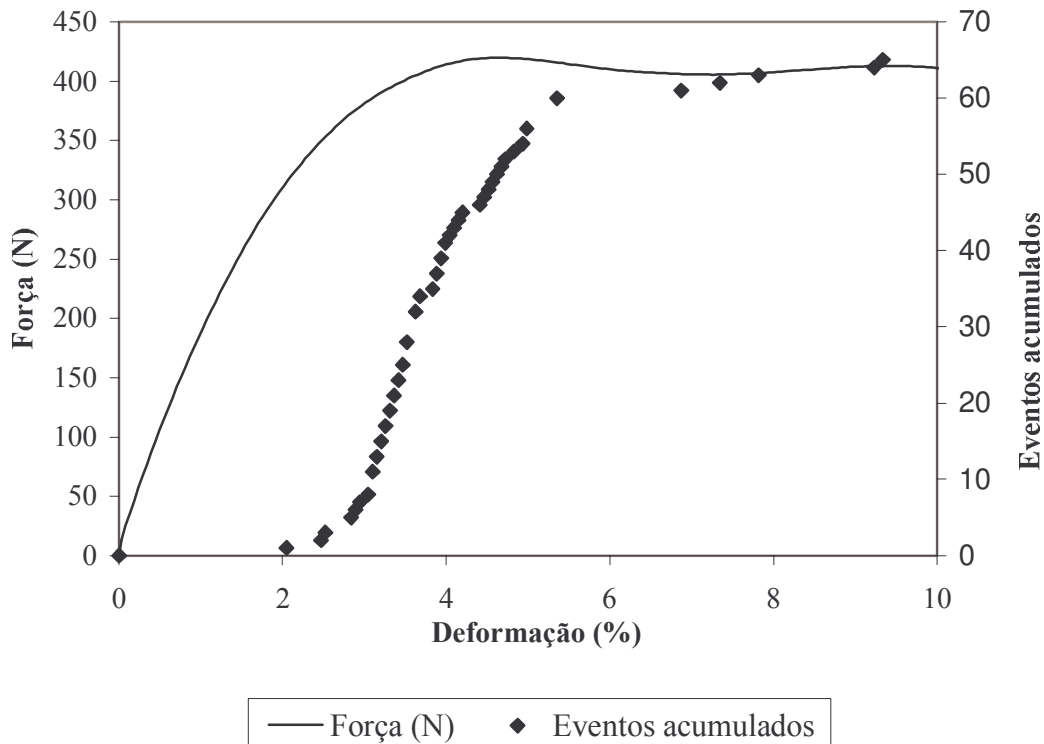
#### ● Resistência à tracção no comprimento crítico

A determinação da resistência ao corte da interface através dos ensaios de fragmentação e do modelo de Kelly Tyson exige o conhecimento da resistência à tracção das fibras relativa ao comprimento crítico. Para estimar este valor, os parâmetros de Weibull foram calculados para diferentes comprimentos de referência, através dos dois modelos estatísticos (tabelas 4.20 e 4.21) para ambas as fibras. O modelo da máxima verosimilhança proporciona um bom ajuste aos resultados experimentais obtidos, e forneceu os parâmetros que foram utilizados na equação 2.65 que permitiu realizar a extrapolação da resistência à tracção no comprimento crítico.

#### 4.3.4 Caracterização da adesão fibra –matriz

##### 4.3.4.1 Ensaio micromecânico de fragmentação

Nos ensaios de fragmentação foram testados 14 provetes de fibras de vidro e 10 provetes de fibra de carbono. O número de provetes ensaiados foi muito reduzido relativamente ao número total de provetes preparados, devido ao aparecimento sobretudo de bolhas de ar e defeitos que afectavam o nível de transparência dos provetes. O final do ensaio foi estabelecido quando o processo de quebra da fibra no interior da matriz atingiu a saturação. Este estado foi determinado pela observação dos gráficos de emissão acústica que foram realizados em simultâneo com os ensaios de tracção (figura 4.72).



**Figura 4.72** Correlação da curva do ensaio de tracção com o registo dos eventos acumulados de emissão acústica.

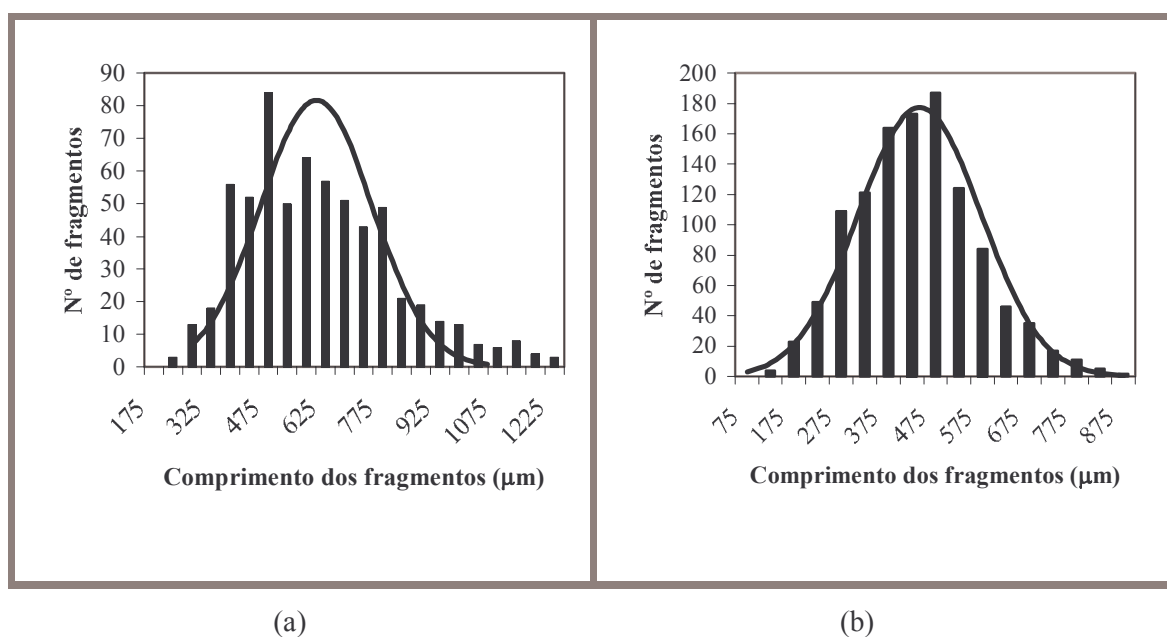
Para caracterizar as distribuições de fragmentos obtidas nos ensaios foram calculados os parâmetros estatísticos indicados na tabela 4.22. Os histogramas dos fragmentos obtidos a partir dos resultados dos ensaios estão indicados na figura 4.73.

### ● Ajuste à distribuição normal

Como se pode constatar pela observação da forma dos histogramas, parece haver um bom ajuste dos resultados experimentais à distribuição normal.

**Tabela 4.22** Parâmetros estatísticos da distribuição de comprimentos dos fragmentos obtidos nos ensaios de fragmentação.

	Comprimento dos fragmentos ( $\mu\text{m}$ )	
	Fibras de vidro	Fibras de carbono
Valor médio	615	442
Valor máximo	1300	909
Valor mínimo	170	130
Desvio padrão	199.4	129.5
Nº de observações	635	1154
Intervalo de confiança a 95%	15.5	7.5



**Figura 4.73** Histograma dos comprimentos dos fragmentos resultantes dos ensaios de fragmentação dos provetes com: (a) fibras de vidro; (b) fibras de carbono.

A aplicação do teste de Kolmogorov-Smirnov (K-S) destinou-se a demonstrar a hipótese,  $H_0$ , de bom ajuste da distribuição dos comprimentos dos fragmentos à distribuição normal (secção 3.3.9.4.1). Fixado um nível de confiança de 95%, determinou-se a máxima diferença de D, dada pela equação

3.25, relativamente a um valor crítico tabelado  $D_{cri}$  (para valores superiores a 40,  $D_{cri} = 1.36/(k)^{1/2}$ ), tendo que verificar-se as seguintes condições:

- Se  $D > D_{cri}$ , deve rejeitar-se a hipótese  $H_0$ :
- Se  $D < D_{cri}$  deve aceitar-se a hipótese  $H_0$ .

Como se pode ver na tabela 4.23 (no Anexo X apresentam-se os detalhes do cálculo estatístico), a hipótese  $H_0$  foi aceite nos compósitos com fibras de vidro e com fibra de carbono, pois  $D$  é claramente inferior a  $D_{cri}$ , quando se considera um nível de confiança (IC) de 95%.

**Tabela 4.23** Resultados da aplicação do teste K-S aos comprimentos dos fragmentos obtidos no teste de fragmentação.

Tipo de compósito	D	Dcri	Aceitar/Rejeitar $H_0$ (95%)
Epoxy + FV	0.09	4.69	Aceitar
Epoxy + FC	0.049	5.61	Aceitar

Pode assim concluir-se que os dados experimentais do ensaio de fragmentação em ambos os compósitos são aproximadamente descritos por uma distribuição normal, caracterizada pelo valor médio e pelo desvio padrão determinados experimentalmente.

### ● Resistência ao corte interfacial

A resistência ao corte interfacial foi calculada através da equação 2.62 do modelo de Kelly Tyson. Segundo a teoria de Kelly Tyson (secção 2.7.3.2.2), a cada valor da resistência ao corte interfacial, que caracteriza uma interface fibra/matriz, corresponde um comprimento crítico de fibra  $l_c$ . Os comprimentos críticos foram determinados com base no ensaio de fragmentação, através da equação 2.59, considerando que a distribuição dos fragmentos é simétrica e que um fragmento com um comprimento infinitesimalmente superior a  $l_c$  pode ainda partir originando uma distribuição de comprimentos compreendidos entre  $l_c/2$  e  $l_c$ .

Como já foi referido, para o ensaio de fragmentação, utilizou-se um sistema epoxídico cuja composição está indicada na secção 3.3.9.4.1. Na tabela 4.24 são apresentados os comprimentos críticos para as interfaces das fibras de vidro e fibras de carbono com a resina epoxídica e as resistências ao corte interfacial correspondentes, segundo o modelo de Kelly Tyson. O valor médio é apresentado com o respectivo intervalo de confiança de 95% que caracteriza os dados experimentais e os erros associados à propagação de erros nos valores derivados.

**Tabela 4.24** Comprimento crítico e resistência ao corte interfacial resina epoxídica (EP) /fibras (V- fibra de vidro; C – fibra de carbono).

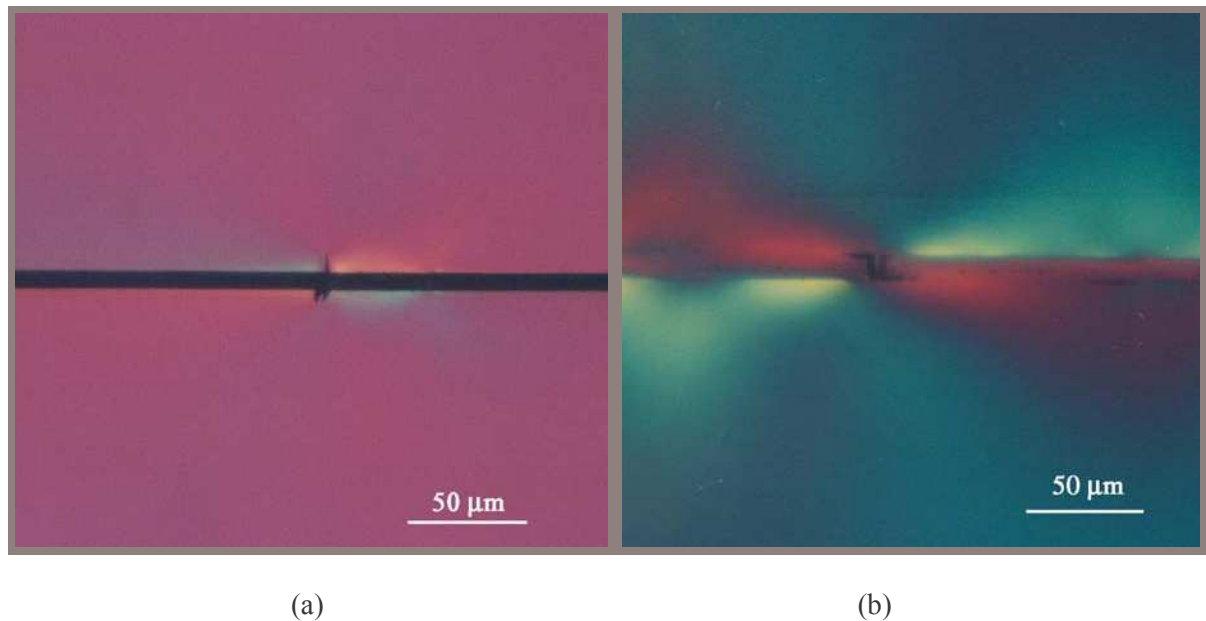
	Comprimento médio dos fragmentos ( $\mu\text{m}$ )	Comprimento crítico* ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro médio das fibras ( $\mu\text{m}$ )	Resistência à tracção das fibras com lc (MPa)	Resistência ao corte interfacial (MPa)
EP/V	615 $\pm$ 15.5	852	10.8 $\pm$ 0.08	3210 $\pm$ 173	20.7 $\pm$ 1.1
EP/C	442 $\pm$ 7.5	596	6.9 $\pm$ 0.07	6650 $\pm$ 388	42.9 $\pm$ 2.3

\* valores obtidos através do ensaio de fragmentação.

### ● Imagens dos fragmentos com luz polarizada

A figura 4.74 mostra os padrões de tensão fotoelásticos das fibras de vidro e carbono embebidas na resina epoxídica utilizada nos ensaios de fragmentação. Nas fibras de carbono, a interface falha com a criação simultânea de uma fenda transversal (pequena fenda aguçada apontada para a matriz na direcção perpendicular à fibra) e uma pequena descolagem interfacial. As zonas de fractura das fibras de vidro surgem escuras e correspondem ao alargamento das fracturas transversais com o aumento da deformação. As fibras de vidro exibem uma extensiva birefringência, enquanto nas fibras de carbono esta birefringência situa-se num comprimento de fibra mais curto junto à fractura e abrange um volume de matriz muito mais reduzido.

Podemos concluir destas micrografias que o mecanismo de falha é predominantemente rotura da matriz nos provetes com fibras de carbono e falha interfacial no caso dos provetes com fibras de vidro. Estes diferentes mecanismos de falha observados corroboraram o facto da resistência ao corte interfacial nos ensaios de fragmentação com fibras de carbono ser cerca de 100% superior à obtida com as fibras de vidro.



**Figura 4.74** Padrões de tensão fotoelásticos obtidos com luz polarizada nos ensaios de fragmentação de fibras de: (a) carbono; (b) vidro.

#### 4.3.4.2 Resistência aparente ao corte interlaminar

Para a realização do teste de resistência interlaminar (Apparent Interlaminar Shear Strength – ILSS) utilizaram-se fibras contínuas com duas configurações: orientadas na direcção axial do provete (unidireccional) e na forma de tecido tafetá (bidimensional). Como no primeiro caso se pode assumir que as fibras alinhadas axialmente estão aleatoriamente distribuídas segundo a secção transversal (compósito transversalmente isotrópico), a resistência ao corte no plano e a tensão ao corte interlaminar são idênticas. A tensão aparente de corte, ILSS, foi calculada pela equação 3.26 e os resultados estão apresentados na tabela 4.25.

**Tabela 4.25** Resultados da resistência aparente ao corte interlaminar (ILSS).

Configuração do reforço de fibras	Fibras de vidro		Fibras de carbono		
	Fracção Fibras (%)	Resistência ILSS (MPa)	Fracção Fibras (%)	Resistência ILSS (MPa)	Aumento da resistência das FC relativ. às FV
<b>Unidireccional</b>	34.8±2.3	42.7±3.1	46.8±2.4*	63.5±2.4*	43%
<b>Bidireccional</b>	57.3±3.0	27.5±0.9	59.6±1.9	45.5±0.8	66%

\*provetes com fissuras



As áreas específicas das interfaces de fibras,  $A_v$ , são aproximadamente inversamente proporcionais aos respectivos diâmetros. Considerando que a relação entre os diâmetros das fibras de vidro e os das fibras de carbono é de 11/7 (as fibras de vidro apresentam um diâmetro 57% mais elevado), e em igualdade de fracção volumétrica de fibras e supondo que a resistência de interface das fibras de vidro é semelhante à das fibras de carbono, os compósitos com fibras de carbono deveriam apresentar uma resistência ao corte 57% mais elevada, se esta dependesse simplesmente da extensão da área de interface.

Os resultados da resistência aparente ILSS dos compósitos bidireccionais com fibra de carbono revelam um aumento de 60% relativamente aos compósitos com fibras de vidro. Os resultados obtidos nos compósitos com reforço de fibras de carbono unidireccional não oferecem grande segurança, pois estes compósitos apresentavam fissuras na direcção axial das fibras, possivelmente devido a alguma anomalia no processo de fabrico.

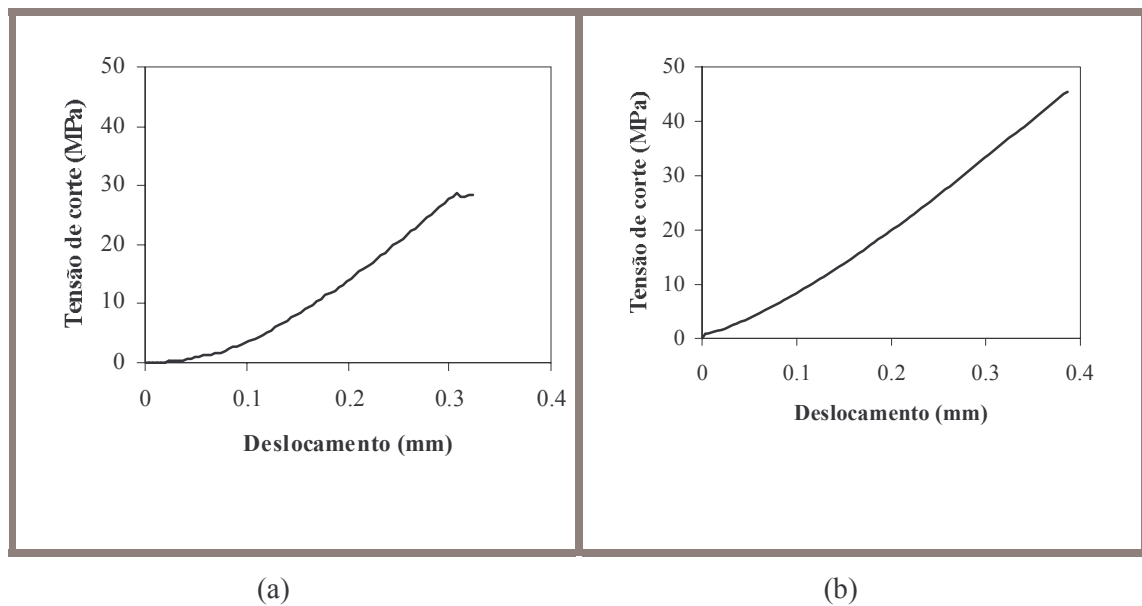
#### 4.3.4.3 Corte no plano biaxial das fibras

Nos ensaios de corte no plano biaxial das fibras utilizou-se apenas a configuração bidireccional dado que os provetes com a configuração unidireccional apresentaram defeitos que motivaram a sua rejeição. O método de ensaio está apresentado na secção 3.3.9.4.4.

Para uma fracção volumétrica equivalente de fibras, os compósitos com fibras de carbono revelaram uma resistência ao corte interfacial mais elevada, como era de esperar (tabela 4.26). No entanto, as diferenças não são tão acentuadas como as observadas nos ensaios ILSS. A curva tensão de corte-deslocamento exhibe uma configuração linear nos dois compósitos (figura 4.75).

**Tabela 4.26** Resultados dos ensaios ao corte directo em compósitos reforçados com tecido de fibras.

	<b>Configuração das fibras bidireccional (tecido)</b>	
<b>Tipo de fibras</b>	<b>Fibras de vidro</b>	<b>Fibras de carbono</b>
<b>Fracção volumétrica (%)</b>	57.3±3.0	59.6±1.9
<b>Resistência ao corte (MPa)</b>	32.3±1.7	39.2±3.8



**Figura 4.75** Curvas de resistência ao corte interlaminar de compósitos reforçados com tecido de: (a) fibras de vidro; (b) fibras de carbono.

#### 4.3.5 Discussão dos resultados

##### ● Resistência ao corte

Relativamente à determinação da resistência interfacial, apenas foi possível realizar uma avaliação qualitativa. Na realidade, os resultados dos ensaios de fragmentação são muito sensíveis a variações na preparação dos provetes e no procedimento do ensaio, para além do facto da resistência ao corte interfacial depender de um grande número de factores intrínsecos aos próprios materiais, tais como, estrutura, tratamento superficial das fibras e características físicas e químicas da matriz.

No presente caso, dado que não foi possível utilizar uma resina epoxídica de entre as que são habitualmente sugeridas na literatura, utilizou-se uma mistura de duas resinas que apesar de apresentar uma extensão à rotura apropriada, apresentava um módulo de elasticidade muito reduzido (1 GPa). Esta característica tem uma influência crítica no valor da resistência ao corte interfacial, diminuindo-a significativamente quando apresenta valores de módulo reduzidos, como sucede neste caso [Venkatesh e Drzal, 1991]. De qualquer modo, mesmo que fosse utilizado o componente epoxídico original (sistema A), deveria seleccionar-se um agente endurecedor diferente do original, para assegurar uma extensão à rotura adequada ao ensaio de fragmentação. Isso iria alterar a química da reacção que, por sua vez, influencia o valor da resistência interfacial calculada pelo modelo de Kelly Tyson. Para além

destes factores, há a considerar as simplificações implícitas no referido modelo que limitam a sua aplicabilidade: tensão de corte constante ao longo da fibra, insensibilidade ao mecanismo de falha e à natureza da interface [Tripathi e Jones, 1997; Verpoest et al., 1990; Feillard et al., 1993].

Comparando os resultados obtidos para a resistência ao corte interfacial com os valores comuns na literatura, constata-se que a resistência calculada se situa um pouco abaixo de valores habituais em fibras comerciais tratadas [Nardin e Schultz, 1993; Drzal e Madhukar, 1993]. No entanto, o ensaio de fragmentação permitiu concluir que a resistência interfacial ao corte nos compósitos com fibras de carbono era superior à dos compósitos reforçados com fibra de vidro (cerca de 100% mais elevada). Ainda permitiu constatar que os mecanismos de falha nos dois compósitos eram diferentes, sendo detectada fractura da matriz nos compósitos com fibra de carbono, ao contrário do que foi observado nos compósitos com fibra de vidro que foi apenas descolagem parcial na interface. O mecanismo de falha observado veio confirmar que o reforço com fibras de carbono origina melhor resistência interfacial ao corte que o reforço com fibras de vidro estudados, quando utilizados com a mesma matriz epoxídica.

Lopattanamann e colaboradores estabeleceram uma relação entre os valores numéricos da resistência ao corte interfacial e o mecanismo de falha obtidos no ensaio de fragmentação [Lopattanamann et al., 1999]. Os resultados obtidos experimentalmente neste estudo mostram uma boa concordância com os obtidos por esse investigador.

Relativamente aos ensaios indirectos usados, ILSS e corte directo, dado que são medidos no material compósito, apresentam um valor absoluto mais qualitativo do que quantitativo.

Dado o carácter qualitativo de todos os ensaios, os respectivos resultados devem ser preferencialmente comparados entre si em termos de diferença percentual, relativamente aos dois tipos de reforço de fibras estudados. Nesta perspectiva, os resultados indicados na tabela 4.27 exibem ainda uma certa dispersão em termos comparativos de variação da resistência ao corte entre os dois tipos de fibras. Os ensaios de fragmentação e corte interlaminar dão resultados que se podem considerar relativamente próximos e apresentam maior sensibilidade às diferenças de resistência entre os dois compósitos comparativamente ao ensaio de corte directo.

**Tabela 4.27** Quadro resumo dos resultados de resistência ao corte obtidos nos diferentes ensaios de caracterização da interface.

Ensaio de caracterização interfacial	Resistência ao corte (MPa)		Aumento da resistência ao corte do reforço com FC
	Reforço com V, $\tau_1$	Reforço com C, $\tau_2$	$100 (\tau_2 - \tau_1) / \tau_1 (\%)$
Fragmentação (IFSS)	20.7	42.9	107
Corte interlaminar-ILSS (biaxial)	27.5	45.5	65
Corte directo (biaxial)	32.3	39.2	21

*V-fibra de vidro; C – fibra de carbono*

As diferenças observadas nos materiais com fibras de vidro e fibras de carbono embebidas na matriz epoxídica são mais altas nos ensaios de fragmentação. Neste último ensaio, utilizou-se uma resina epoxídica com grande capacidade de deformação. Pelo contrário, nos outros dois ensaios por métodos indirectos, a elevada rigidez da resina original provoca no compósito uma fragilidade elevada que acaba por ter uma influência dominante no comportamento deste, atenuando a contribuição da interface na resistência global do compósito. Isto pode explicar as diferenças observadas nas taxas de variação dos resultados dos três ensaios de resistência ao corte entre os provetes contendo fibras de carbono e fibras de vidro.

Podemos ainda concluir, que dado o carácter predominantemente qualitativo dos resultados da resistência ao corte obtidos nos diferentes ensaios de caracterização interfacial (indicados na tabela 4.27), é impossível determinar a contribuição relativa de parâmetros como a extensão da interface e a resistência ao corte interfacial nas propriedades mecânicas do compósito.

#### ● Extensão da interface

As fibras que essencialmente são partículas com elevada razão de forma apresentam superfícies específicas elevadas, em especial quando a razão diâmetro - comprimento é reduzida. Para tal é suficiente, numa primeira aproximação, analisar geometricamente a área específica  $A_v$  (superfície/volume), entre partículas esféricas e fibras cilíndricas. Vejamos no caso presente em que

partículas de 45.5  $\mu\text{m}$  de diâmetro equivalente médio e fibras com diâmetros/comprimento médios de 7/63 e 11/215  $\mu\text{m}$  (tabela 4.28) são comparadas. Como se pode ver, as fibras de diâmetro 7  $\mu\text{m}$  apresentam uma área específica 1.7 vezes superior à área da outra fibra (11  $\mu\text{m}$  de diâmetro) e 4.8 vezes superior à das partículas esféricas, respectivamente. Na realidade, como a forma das partículas se afasta em maior ou menor grau da esfericidade, e não é contabilizada a topografia e a rugosidade superficial, seja das partículas ou das fibras, estes valores apenas valem como aproximação, sobretudo para o caso das partículas cuja forma geométrica varia amplamente.

**Tabela 4.28** Influência da geometria das partículas e fibras na relação  $A_v$ .

	<i>Dimensões (<math>\mu\text{m}</math>)</i>	<i>Fórmulas</i>			$A_v$ ( $\text{mm}^{-1}$ )
		<i>A</i>	<i>V</i>	$A_v (=A/V)$	
<b>Partículas esféricas</b>	$\Phi$ 45.5	$4\pi R^2$	$4\pi R^3/3$	$3/R$	66
<b>Fibras cilíndricas</b>	11 x 215 ( $\Phi \times l$ )	$2\pi R(R+l)$	$\pi R^2 l$	$2(R+l)/Rl$	191
	$\Phi$ 7 x 63 ( $\Phi \times l$ )				317

Em termos comparativos poderá constatar-se que, para o mesmo volume de fase dispersa, os compósitos com fibras de menor diâmetro apresentam uma área de interface unitária mais elevada em condições de igualdade de concentrações.

A geometria aproximadamente cilíndrica das fibras permite, a partir do conhecimento da fracção volumétrica de partículas, a determinação directa da área da superfície das fibras por unidade de volume do compósito. Como já vimos este parâmetro dá uma ideia da extensão da interface que é proporcional ao nível de interacção interfacial fibra-matriz. Os resultados experimentais dos compósitos de matriz epoxídica reforçados apenas com fibras moídas, mostram que o aumento da extensão da interface não é um factor muito significativo na resistência do compósito (tabela 4.29). O compósito AC apresenta um  $S_v$  66% mais elevado que o compósito AV, para a mesma fracção volumétrica de fibras, exibindo uma resistência apenas 19% mais elevada. Considerando ainda que a resistência da interface fibra de carbono/epóxido é significativamente mais alta do que a da interface fibra de vidro/epóxido, o factor  $S_v$  não parece ser determinante no comportamento mecânico do

compósito. Significa que o comportamento mecânico dos sistema de reforço com fibras é mais complexo do que o dos sistemas com apenas partículas. A distribuição complexa de tensões produzidas pelas fibras, que se encontram aleatoriamente distribuídas, constitui outro factor que pode reduzir bastante a sua capacidade de reforço. Outro factor importante a considerar é, por exemplo, o comprimento das fibras que pode influir bastante no processo de transferência de carga entre a matriz e as fibras.

**Tabela 4.29** Parâmetro  $S_v$  e valores experimentais da resistência e módulo de elasticidade obtidos no ensaio de flexão dos compósitos de matriz epoxídica A e B reforçados apenas com fibras moídas de vidro e carbono.

<i>Tipo de compósito</i>	$A_v (mm^{-1})$	$V_p$	$S_v = V_p \times A_v (mm^{-1})$	$l_f/d_f$	<i>Resistência/ Módulo (flexão) (MPa)</i>
AC	317	0.15	47.6	9.0	94/6.6
AV	191	0.15	28.7	19.5	79/5.1
BC	317	0.11	34.9	9.0	114/6.1
BV	191	0.13	24.8	19.5	96/4.8

Relativamente aos compósitos híbridos de partículas de alumínio e fibras, as fibras moídas da mesma classe e em pequenas concentrações melhoram a resistência à flexão, de acordo com a extensão da interface fibra/epóxido, como se pode ver na tabela 4.30.

**Tabela 4.30** Parâmetro  $S_v$  e valores experimentais da resistência e módulo de elasticidade obtidos no ensaio de flexão dos compósitos híbridos de matriz epoxídica A.

<i>Tipo de compósito híbrido</i>	$A_v (mm^{-1})$		$V_p$		$S_v = V_p \times A_v (mm^{-1})$			<i>Resistência/ Módulo (flexão) (MPa/GPa)</i>
	<i>Al</i>	<i>Fibra</i>	<i>Al</i>	<i>Fibra</i>	<i>Al</i>	<i>Fibra</i>	<i>Total</i>	
AFV	171.2	191	0.4	0.02	68.5	3.8	72.3	71/7.1
AFV	171.2	191	0.4	0.04	68.5	7.6	76.1	78/7.3
AFC	171.2	317	0.4	0.02	68.5	6.3	74.8	75/7.7
AFC*	171.2	317	0.4	0.04	68.5	12.7	81.2	79-84/7.3-8.2

\* O compósito AFC com a  $V_f$  de 0.04 (fibras de carbono) apresenta resultados com baixa reprodutibilidade devido a dificuldades de processamento.

#### 4.3.6 Conclusões

A área interfacial do compósito,  $S_v$ , avalia o grau de interacção na interface e a sua possível contribuição para o comportamento mecânico do compósito. Considerando que a extensão da interface é proporcional às respectivas interacções para a transferência de esforços entre a matriz e as fases dispersas, o parâmetro  $S_v$  influi certamente no desempenho mecânico do compósito, conforme se pretende demonstrar.

O grau de adesão na interface, experimentalmente determinado por ensaios de corte prova estar de acordo com os resultados obtidos nos testes de resistência à flexão e ao impacto dos compósitos carregados com partículas.

Em termos gerais pode concluir-se que os compósitos epoxídicos com cargas elevadas de partículas de alumínio apresentam um comportamento mecânico dominado pelas propriedades da interface (resistência da interface, geometria e extensão interfacial por unidade de volume).

No caso dos compósitos reforçados com fibras, embora a extensão da interface seja um parâmetro a considerar na resistência do compósito, os mecanismos de falha envolvidos são mais complexos, existindo outros parâmetros como, por exemplo, a geometria das fibras, a porosidade e as complexas concentrações de tensões que envolvem as fibras que podem ter uma influência crítica. No entanto, verifica-se que, baixas concentrações de fibras, nos compósitos híbridos de partículas de alumínio e fibras moídas, contribuem para melhorar o desempenho mecânico do compósito. Os resultados dos ensaios mecânicos dos compósitos híbridos mostram também que grandes diferenças obtidas na resistência ao corte interfacial fibra/epoxy podem ser praticamente anuladas pelas complexas concentrações de tensões geradas à volta das fibras.

## Capítulo 5

# PRODUÇÃO DE MOLDES E ENSAIOS

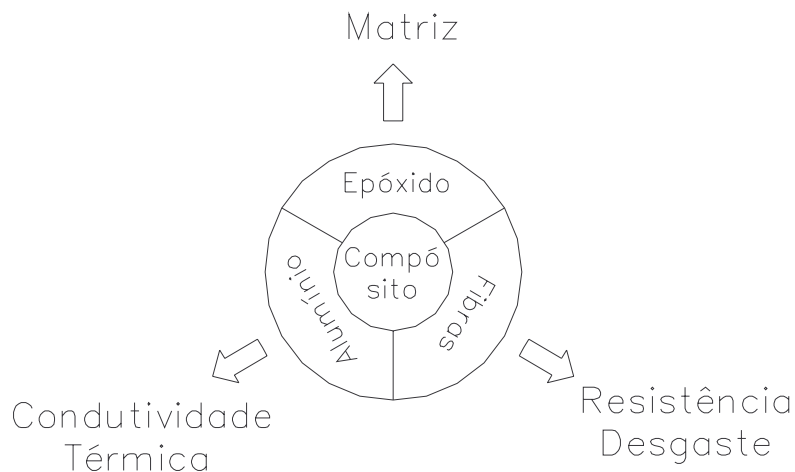




## 5.1 DESIGN DE MOLDES BASEADOS EM RESINAS EPOXÍDICAS

Como já foi referido, o objectivo deste trabalho visa desenvolver resinas compósitas e otimizar o seu processamento, de modo a obter moldes que cumpram as especificações do processo de injeção de termoplásticos, numa perspectiva de obter protótipos em tempos reduzidos e a baixo custo. Os materiais seleccionados para melhoria das funcionalidades e vida útil do molde foram os seguintes (figura 5.1):

- Resina epoxídica para alta temperatura;
- Partículas de alumínio para aumentar a condutividade térmica;
- Fibras de vidro moídas para aumentar a resistência ao desgaste.

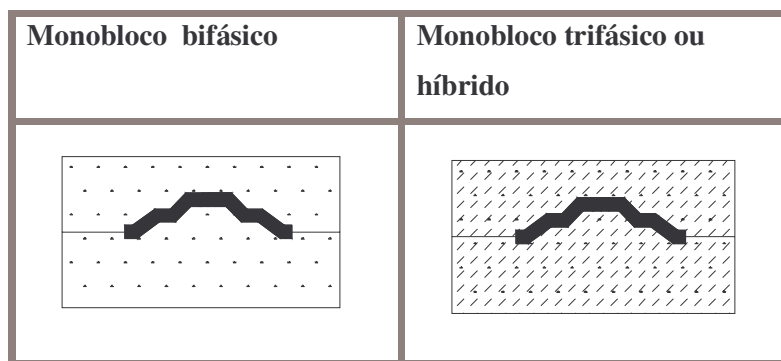


**Figura 5.1** Contributo de diferentes materiais para o aumento da durabilidade do molde e optimização do processamento. As propriedades específicas do compósito assinaladas correspondem à função e desempenho mais significativo que cada constituinte deve assegurar no material compósito do molde.

Utilizando estes materiais foram produzidos dois tipos de moldes compósitos de base epoxídica (figura 5.2):

- Monobloco bifásico (tradicional);

- Monobloco trifásico ou híbrido.



**Figura 5.2** Representação esquemática do design dos moldes compostos.

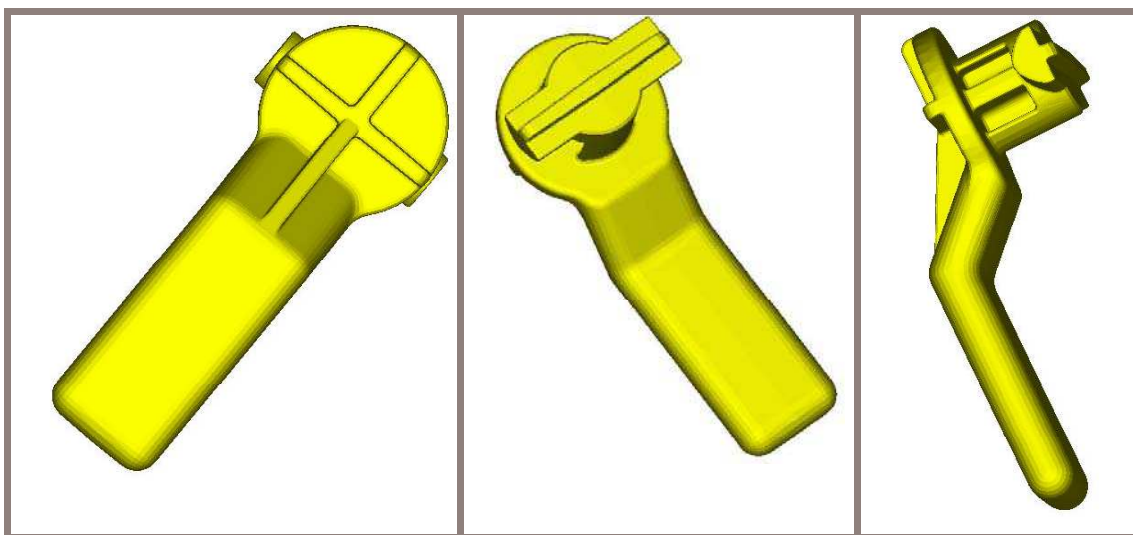
O molde monobloco bifásico é realizado através da mistura da resina epoxídica com partículas de alumínio de granulometria fina (compósito AF). Utilizou-se uma fracção volumétrica de alumínio de 45%. O vazamento foi realizado em vácuo. Esta técnica insere-se nas metodologias tradicionais que permitem processamentos rápidos e não exigem resinas com tempos de utilização elevados.

O molde monobloco trifásico ou híbrido foi realizado com uma mistura de 38.5% de alumínio e 4% de fibras de vidro moídas (compósito AFV). Esta técnica exige mais mão de obra e resinas com tempos de utilização médios superiores a uma hora. O aumento da resistência ao desgaste constitui o ganho mais significativo desta técnica.

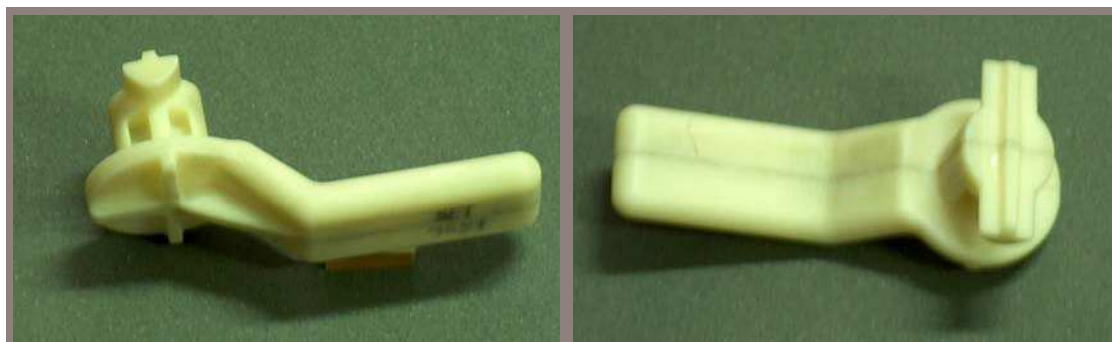
O estudo de injeção de termoplásticos (em condições industriais) realizou-se nos moldes monobloco bifásico e trifásico (compósitos AF e AFV, respectivamente). Os testes laboratoriais mostraram que os compósitos AFV e AFC exibiram melhor desempenho mecânico que os compósitos convencionais AF. Particularmente, o compósito AFV exibiu uma notável resistência ao desgaste e foi mais fácil de processar que o compósito AFC, facto que veio determinar a escolha do compósito AFV para os testes industriais.

## 5.2 EXECUÇÃO DOS MOLDES MONOBLOCOS EM COMPÓSITOS AF E AFV

A peça seleccionada foi um trinco para ser injectado em Poliacetal. O modelo foi realizado em CAD (figura 5.3) e produzido em ABS por maquinagem de alta velocidade (HSM) (figura 5.4). Além dos moldes do trinco, foram executados moldes para obtenção de outras peças (ver Anexo XI). O trinco é uma peça de configuração maciça com ângulos de saída reduzidos e com 4 reentrâncias na parte cilíndrica. Dada a diminuta secção dessas reentrâncias e prevendo que iriam constituir uma zona provável de falha nos pinos correspondentes do molde, foi decidido reforçar estes últimos com arame de aço de 1 mm de diâmetro, para conseguir suportar a força de ejeção (figura 5.5a). Para melhorar a aderência adesiva da resina no arame, este sofreu um acabamento superficial dado por granalha de areia.

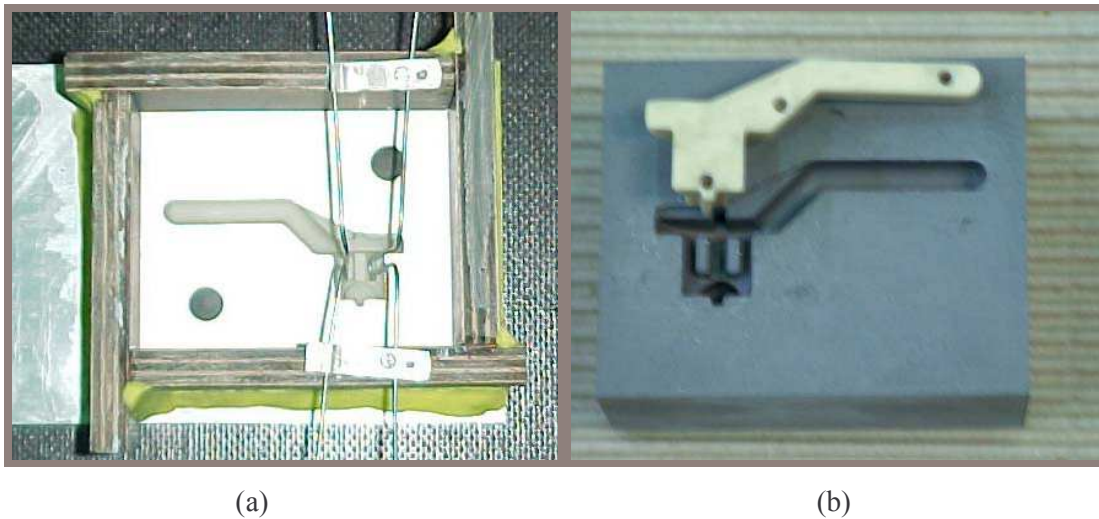


**Figura 5.3** Modelo CAD do trinco.

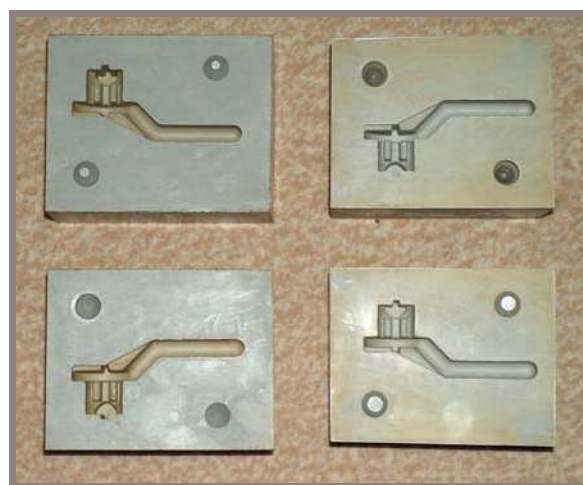


**Figura 5.4** Modelo em ABS do trinco obtido por maquinagem HSM.

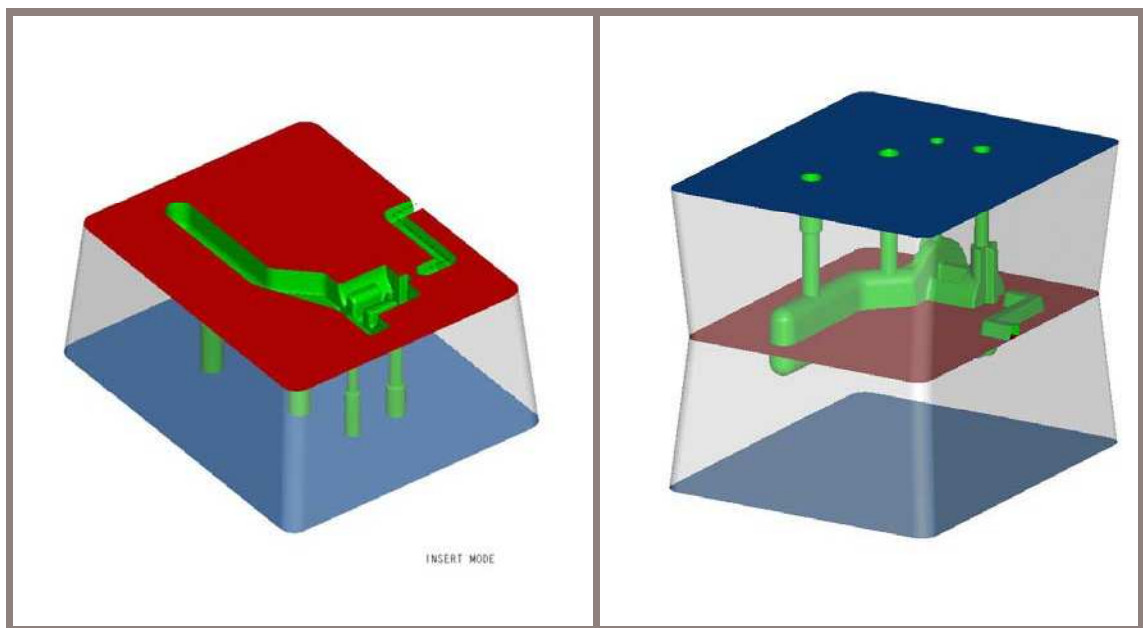
Realizaram-se dois moldes, um no compósito tradicional, AF e outro no compósito híbrido, AFV (figuras 5.5b e 5.6). Estes moldes foram posteriormente maquinados esteriormente para serem ajustados em placas de aço porta-insertos. A figura 5.7 mostra a geometria dos moldes em CAD contendo o jito de alimentação na superfície de apartação. Na figura 5.8a vê-se os moldes reais maquinados, e na figura 5.8b mostra-se o ajustamento de uma metade do molde (cavidade) na placa porta-insertos.



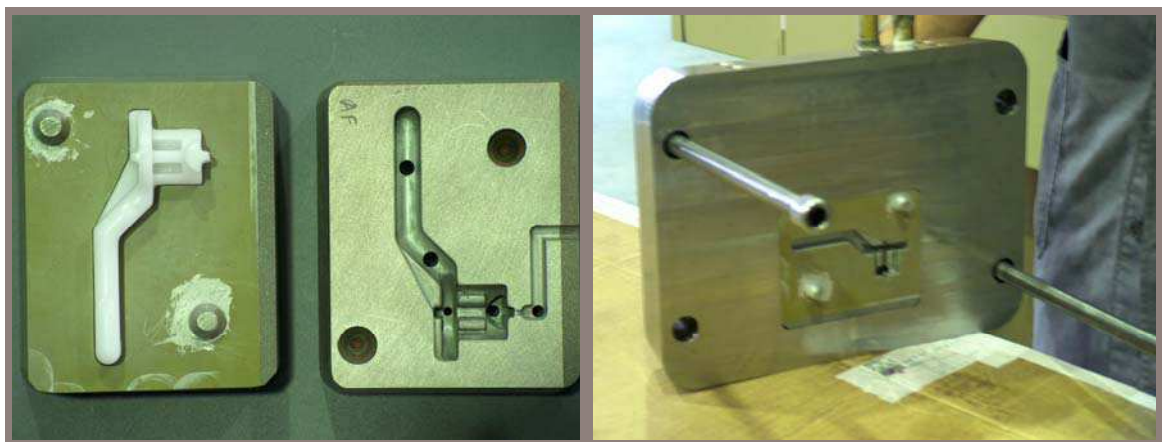
**Figura 5.5** Etapas do processo de manufatura do molde em resina epoxídica: (a) Caixa de moldação com uma das metades do modelo colocado numa placa metálica. Estão ainda montados pinos de centragem e arames de reforço nas duas saliências mais críticas; (b) Molde obtido após extracção da respectiva metade do modelo. Os furos são destinados aos pinos de centragem das duas metades do modelo.



**Figura 5.6** Conjunto de moldes em compósitos AF e AFV.



**Figura 5.7** Modelação CAD dos moldes de injeção: (a) bucha; (b) conjunto de cavidade e bucha ajustadas.



(a)

(b)

**Figura 5.8** (a) Peça injectada, cavidade e bucha de resina, sendo nesta última visível o jito de enchimento, e os furos dos extractores; (b) placa porta-insertos contendo o molde rápido de resina (cavidade) para ser testado.

### 5.2.1 Ensaios de injeção

Os ensaios de injeção foram realizados na empresa MTM, Moldes e Tecnologia da Moldação (Martingança) do grupo Iberomoldes, numa máquina de ensaio de moldes de injeção Negri Bossi



(John Brown, USA) com uma capacidade de injeção de cerca de 500 gr e uma pressão de fecho de 190 MPa (figura 5.9a). Foi utilizado um molde do tipo estruturado para permitir o ensaio de várias cavidades moldantes [Brito e Matos, 2003] nas mesmas placas. A cavidade e a bucha em resina compósita ficaram pois montadas em placas de estrutura ou porta insertos, como se viu na figura 5.8b.



(a)

(b)

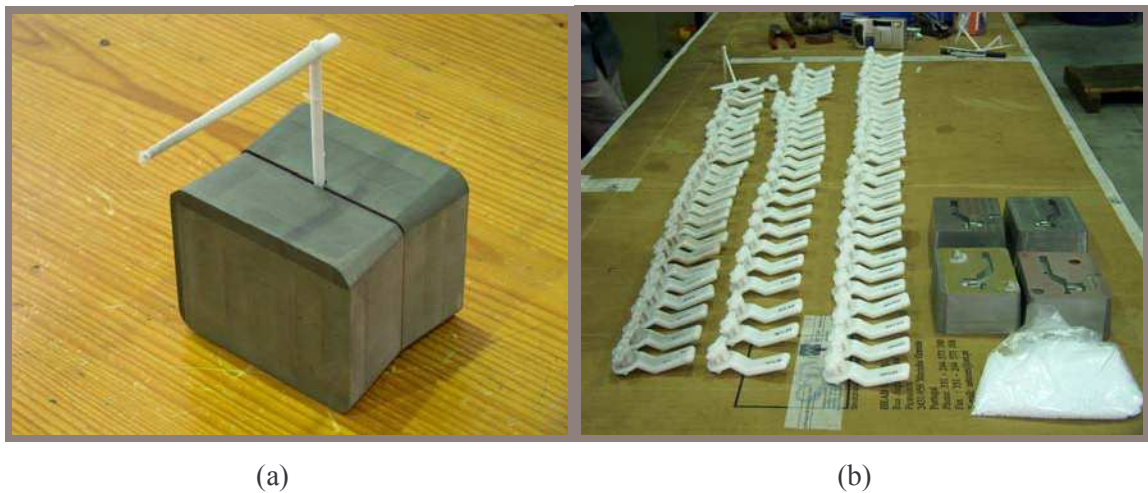
**Figura 5.9** (a) Máquina de injeção Negri Bossi (John Brown, EUA); (b) peça e ainda o jito após a fase de eiecção.

Foram usadas as condições de ensaio recomendadas para este tipo de termoplástico [Oliveira, 2002; Cunha, 2003]. Depois de realizados alguns testes de afinação, seleccionaram-se as seguintes:

- 1ª pressão, 130 MPa;
- 2ª pressão, 50 MPa;
- Tempo do ciclo de injeção, 100 s;
- Arrefecimento – circuito de água nos pratos da máquina.

O material injectado foi um Poliacetal, POM (Tarnoform 300 – Zakłady Azotowe, Polónia), depois de permanecer em estufa a 80°C durante 4 horas. A temperatura do material injectado foi de 190°C e a temperatura do molde após a extracção da peça foi superior a 75°C.

Numa primeira fase, foram realizadas várias injeções para se ajustar a abertura do canal de injeção a um enchimento correcto da peça. Em seguida, as peças injectadas foram rotuladas por ordem numérica, para controlo posterior, nomeadamente, detecção de defeitos, avaliação do acabamento superficial e estabilidade dimensional. A figura 5.9b mostra a peça após ser injectada, ainda com os jitos. A figura 5.10a permite elucidar sobre o posicionamento relativo do molde e do sistema de injeção e a figura 5.10b mostra um conjunto de peças injectadas.



**Figura 5.10** (a) Molde de resina fechado, mostrando a posição do jito de enchimento; (b) Conjunto de peças injectadas.

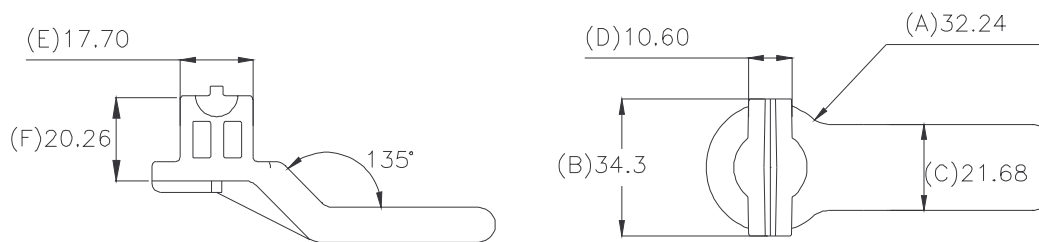
### 5.2.2 Qualidade das peças injectadas

Embora o desempenho do material moldante seja influenciado pela tecnologia de fabricação associada, as características desse material têm um papel decisivo na qualidade das peças injectadas. A qualidade das peças injectadas foi avaliada recorrendo a critérios de:

- Estabilidade dimensional;
- Acabamento superficial;
- Defeitos de injeção.



A estabilidade dimensional das peças injectadas pode ser determinada quantitativamente pela diferença entre as dimensões especificadas no desenho e as dimensões reais medidas nas peças injectadas. Para efeitos de comparação devem ser escolhidas peças do mesmo material (poliacetal, neste caso), obtidas nos mesmos intervalos dos ciclos de injeção, isto é, com o mesmo número de ordem. A figura 5.11 mostra as 6 cotas lineares usadas para controlo. Foi utilizado um paquímetro digital com a precisão de 0.01 mm e uma máquina de medição por coordenadas ortogonal.



**Figura 5.11** Cotas do modelo para controlo da estabilidade dimensional.

Para avaliação do acabamento superficial foram considerados os parâmetros de rugosidade superficial, linhas de fluxo e alteração de cor. As linhas de fluxo e alteração da cor são determinados, em termos qualitativos, por inspeção visual. A rugosidade foi medida na superfície da aba do trinco e na direcção longitudinal. Utilizou-se um perfilómetro Hommel Werke LV-50 (Hommelwerke-Thyssen, Alemanha), equipado com um apalpador com gama de  $\pm 100 \mu\text{m}$ , “cut-off” de 0.8 mm, com cone de diamante de abertura  $90^\circ$  e raio de ponta de  $5 \mu\text{m}$ . Foram realizadas 6 leituras por cada tipo de material.

A rugosidade foi avaliada pelos seguintes parâmetros:

- $R_a$  – média das ordenadas do perfil,  $Y(x)$ , no comprimento de referência  $L$ , medidas a partir da linha média que divide o referido perfil em duas superfícies de igual área:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L Y(x) dx \quad (5.1)$$

- $R_z$  – média aritmética da profundidade individual da rugosidade de cinco comprimentos de base sucessivos ( $L$ );

- $R_{\text{máx}}$  – Profundidade máxima de rugosidade.

A avaliação dos defeitos de injeção fez-se também por inspecção visual, tendo sido considerados os seguintes: rebarba, empenos, linhas de soldadura, chupados, fissuras e outros. O empeno do ângulo de  $135^\circ$  da aba foi medido numa máquina de projecção de perfis Mitutoyo PJN322 (Japão).

### 5.2.3 Qualidade das cavidades moldantes

Após a injeção, a qualidade das cavidades moldantes foi avaliada por:

- Controlo dimensional, após os ensaios de injeção (determinação de cotas nas peças e traçado de perfis da cavidade moldante) para avaliação do desgaste;
- Observação da superfície em microscopia SEM;
- Medição da rugosidade média, segundo os critérios de  $R_a$ ,  $R_z$  e  $R_{\text{máx}}$ , na superfície moldante da aba do trinco. Os parâmetros utilizados na determinação da rugosidade foram os mesmos que os das peças injectadas, excepto o “cut-off” que foi de apenas 0.25 mm (devido ao reduzido espaço disponível de medida).

O desgaste do molde foi medido de modo indirecto, através da determinação da diferença de cotas medidas em peças injectadas no mesmo inserto, com um intervalo de 50 na ordem de injeção, tendo sido controladas seis dimensões em cada peça. Para os dois tipos de insertos foram seleccionadas as peças com o número de ordem de injeção 28 e 78. Iniciou-se o controlo apenas na peça 28, para evitar as peças iniciais em que as condições de injeção provavelmente ainda não estão estabilizadas.

## 5.4.4 Resultados

### 5.2.4.1 Anomalias de funcionamento

Ambos os moldes foram sujeitos a cerca de 90 ciclos de injeção de poliacetal. O molde em AFV sofreu uma pequena fractura após 79 injeções, localizada num dos pinos. O outro pino da mesma

metade do molde apresentava uma fissura que fazia prever uma rotura semelhante a curto prazo. O molde em AF suportou os ensaios de injeção sem problemas, tendo-se parado os testes por razões económicas.

Os ensaios de caracterização de materiais faziam prever uma maior durabilidade do AFV em relação ao AF, facto que não veio a verificar-se. Uma explicação para o facto é que o molde em AFV, que foi o primeiro a ser testado, esteve sujeito inicialmente a temperaturas muito elevadas. Durante os primeiros 16 ciclos, o sistema de arrefecimento não esteve a funcionar, sendo o tempo de arrefecimento do molde 20 s mais curto. Isso teve como consequência o rompimento da casca da peça durante a ejeção por excesso de temperatura. Essa anomalia surgiu precisamente na reentrância do modelo correspondente ao pino do molde, onde veio a surgir a rotura. A fenda de rotura propagou-se ao longo da interface do arame de reforço de alumínio que nesse local tinha uma dobra de 180°. Após a correcção dos dois parâmetros atrás referidos, a rotura da casca foi eliminada (peça nº 17 e seguintes).

Outra anomalia que surgiu, mas que não influenciou os ensaios, foi o surgimento de rebarba no jito de alimentação. Isto deveu-se à cedência térmica do material polimérico (de baixa resistência termomecânica) que nessa zona tinha sido aplicado para compensar o facto do molde em compósito epoxídico estar subdimensionado para a cavidade predefinida da placa porta-insertos.

#### 5.2.4.2 Avaliação do ciclo de injeção

Os tempos gastos num processo de moldação repartem-se em:

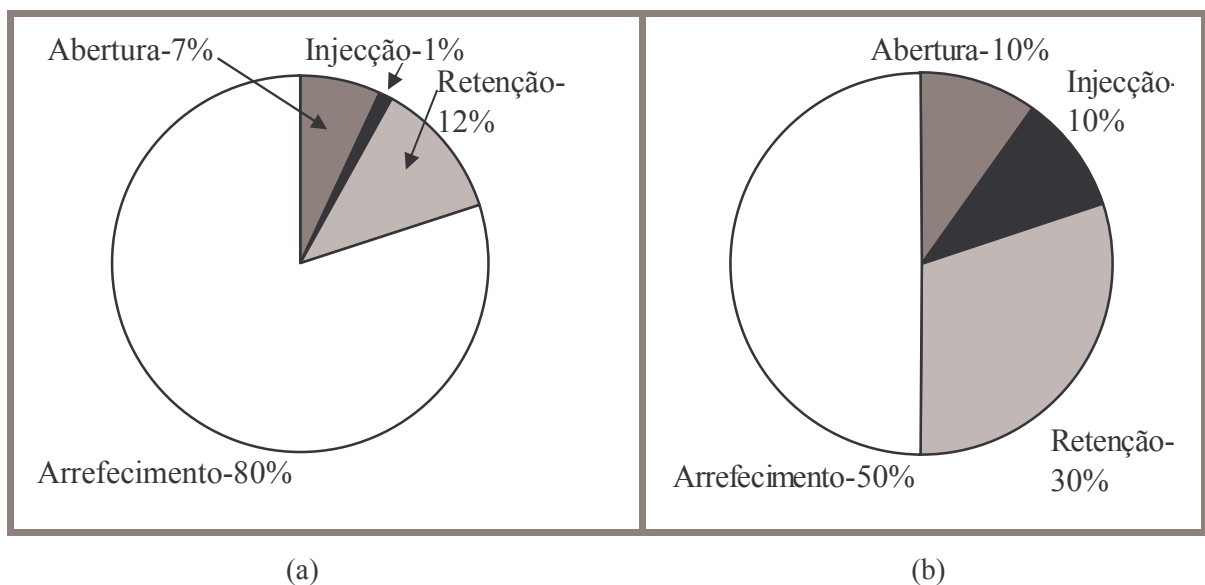
- Enchimento;
- Retenção;
- Arrefecimento;
- Abertura do molde.

Comparativamente aos moldes metálicos, nos moldes baseados em resinas epoxídicas são utilizadas, em geral, pressões de injeção mais reduzidas, o que vai aumentar o tempo de enchimento. Mas é

sobretudo a reduzida condutividade térmica destes materiais poliméricos que está na origem de tempos de arrefecimento substancialmente mais elevados do que os obtidos nos moldes metálicos, originando um ciclo mais longo.

O ciclo de injeção nos moldes em resina teve a seguinte duração (figura 5.12a):

- Injecção – 1s;
- Retenção – 12s;
- Arrefecimento – 80s;
- Abertura – 7s.



**Figura 5.12** Distribuição percentual dos tempos durante as diferentes fases de um ciclo de injeção (a) nos moldes em resina estudados; (b) nos moldes metálicos, em geral (valores típicos).

O reduzido valor de tempo de injeção nos moldes de resina (1%), deve-se ao facto de se ter utilizado uma pressão típica de injeção em moldes metálicos e se tratar de uma peça de pequeno volume. O tempo de arrefecimento ocupou neste caso 80% da duração do ciclo e seria aconselhável ainda aumentar mais este tempo, a fim de melhorar a qualidade das peças.

### 5.2.4.3 Qualidade das peças injectadas

Os compósitos baseados em resinas epoxídicas usados em moldes, devido à sua resistência, dureza e rigidez elevadas, permitem obter nas peças moldadas dimensões mais precisas do que com as ferramentas de “soft tooling”. Devido às condições de injeção de alta pressão permitem ainda reproduzir detalhes cuidados e obter paredes finas.

As cotas reais medidas nas peças foram comparadas com as cotas do modelo. No molde AF, os desvios encontrados nas peças injectadas foram maiores provavelmente porque as duas metades do modelo usado no fabrico dos moldes não se ajustavam bem, pois apresentavam um pequeno empeno devido a já terem sido usadas na produção dos moldes AFV. Considerando a avaliação de 6 cotas medidas nas peças injectadas constatou-se uma contracção média de 3.3% relativamente ao modelo.

Registaram-se empenos significativos no ângulo da dobra da aba de 45°. Os moldes AF e AFV registaram um desvio de 3.1°. Os empenos elevados que surgiram nas peças foram devidos, por um lado, à elevada contracção do material e ao facto de ser uma peça de grande espessura (maciça) [Pontes e Sousa, 2003]. Por outro lado, a extracção da peça faz-se a uma temperatura mais elevada do que num molde metálico, o que origina contracções mais elevadas. Um modo de reduzir a contracção seria aumentar o tempo de arrefecimento dentro do molde, o que no presente caso não foi possível, já que a máquina de injeção não estava disponível por mais tempo.

Não se registaram chupados, linhas de soldadura e fissuras. No entanto, as marcas dos extractores foram muito profundas devido à elevada temperatura a que se realizou a extracção. Nos moldes AF surgiu um pequeno resalto na junta de partição devido à existência de uma certa folga no guiamento dos dois insertos, no entanto os insertos estavam bem ajustados, pelo que a rebarba não foi excessiva.

Os resultados da determinação da rugosidade, avaliada pelo critério da rugosidade média Ra, estão indicados na tabela 5.1. Deve assinalar-se que os valores da rugosidade do modelo foram medidos após a sua utilização no fabrico dos moldes.

Em todas as peças injectadas, surge regularmente uma textura de tipo picotado que terá origem, provavelmente na elevada temperatura de ejeção. Esta textura é responsável pelos valores médios elevados de rugosidade medidos nas peças. Constata-se que a qualidade superficial das peças injectadas nos moldes em AFV é superior à das peças dos moldes AF. Este facto, vem comprovar o

melhor desempenho dos moldes com reforço de fibras de vidro moídas. Não se registaram linhas de fluxo e alteração de cor nas peças produzidas.

**Tabela 5.1** Rugosidade média medida no modelo e nas peças injectadas. Todas as peças foram ensaiadas numa mesma zona superficial.

	Critérios de rugosidade, ( $\mu\text{m}$ )		
	Ra	Rz	Rmáx
<b>Modelo</b>	0.85	4.5	6.3
<b>Peças AF</b>	2.9	14.7	22.7
<b>Peças AFV</b>	2.0	9.7	13.5

#### 5.2.4.4 Qualidade das cavidades moldantes

No final do ensaio foi detectada uma folga entre a cavidade e bucha do molde em AF que provocou desalinhamentos entre elas, originando um pequeno ressalto na junta das peças injectadas, como já foi antes referido.

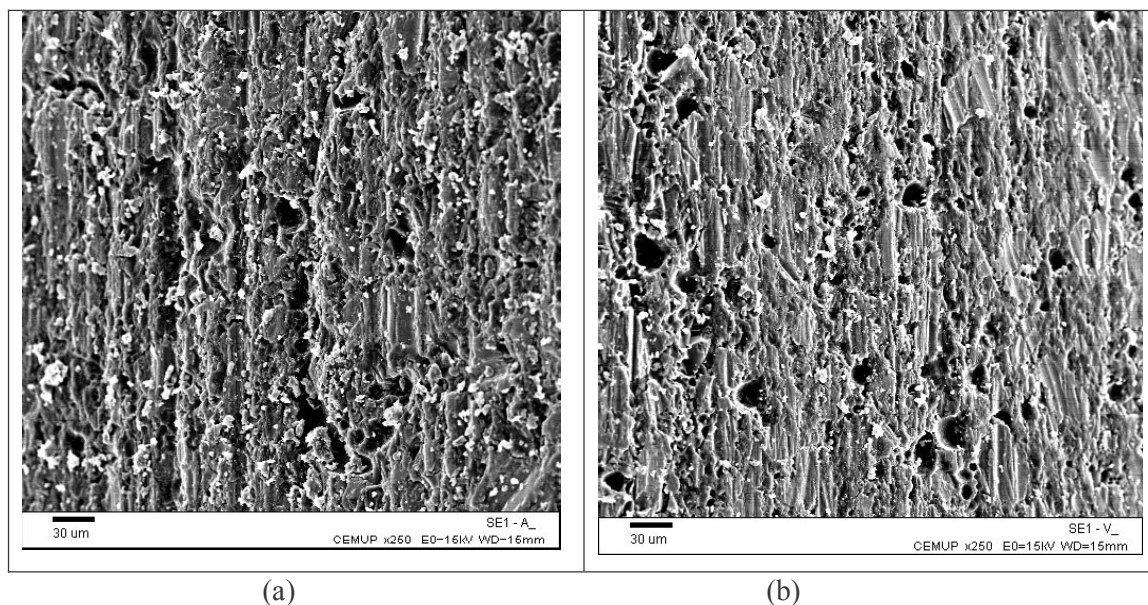
Os resultados de avaliação do desgaste, pela comparação das cotas medidas em peças injectadas entre o ciclo de injeção 28 e 78 estão indicados na tabela 5.2. Constata-se que o desvio é aproximadamente zero no molde AFV e diferente de zero no molde AF. A contracção foi determinada pela média das contracções entre o modelo e as peças obtidas nos dois moldes.

**Tabela 5.2** Resultados do controlo das peças injectadas nos ciclos com o número de ordem 28 e 78, nos moldes AF e AFV.

	Cotas controladas em mm (ver figura 5.12)					
	A	B	C	D	E	F
Modelo	32.24	34.30	21.68	10.60	17.70	20.26
Peça AF28	31.32	33.13	21.24	10.28	17.26	19.51
Peça AF78	31.34	33.23	21.27	10.31	17.31	19.54
Diferença (AF78-AF28)	0.02	0.10	0.03	0.03	0.05	0.03
Peça AFV28	30.78	32.88	21.04	10.31	16.91	19.41
Peça AFV78	30.78	32.88	21.04	10.31	16.91	19.42
Diferença (AFV78-AFV28)	0	0	0	0	0	0.01
Contracção média (peça/modelo)	1.19 3.7%	1.27 3.7%	0.53 2.5%	0.3 2.8%	0.6 3.4%	0.79 3.9%

Verifica-se que os moldes AFV apresentam um desgaste não detectável dentro da precisão do aparelho de medida, sendo possível concluir que a respectiva resistência ao desgaste erosivo é superior à do molde AF. Este resultado está de acordo com os resultados obtidos em ensaios laboratoriais de desgaste (secção 4.2.4) que indicam que o compósito AFV apresenta melhores características tribológicas, sendo também assinalados na literatura científica [Narisawa, 1993].

As imagens SEM da superfície moldante, após os ensaios de injeção, revelam um pronunciado desgaste erosivo, mais intenso nos moldes manufacturados em AF. O material da matriz epoxídica apresenta uma superfície muito irregular devido ao arranque das partículas e fibras. Nas superfícies em que o fluxo do termoplástico foi unidireccional, produziu-se uma superfície estriada bem vincada, como se pode ver na figura 5.13. As partículas de alumínio exibem superfícies mais homogéneas com estrias de desgaste e deformação plástica (figura 5.14a).

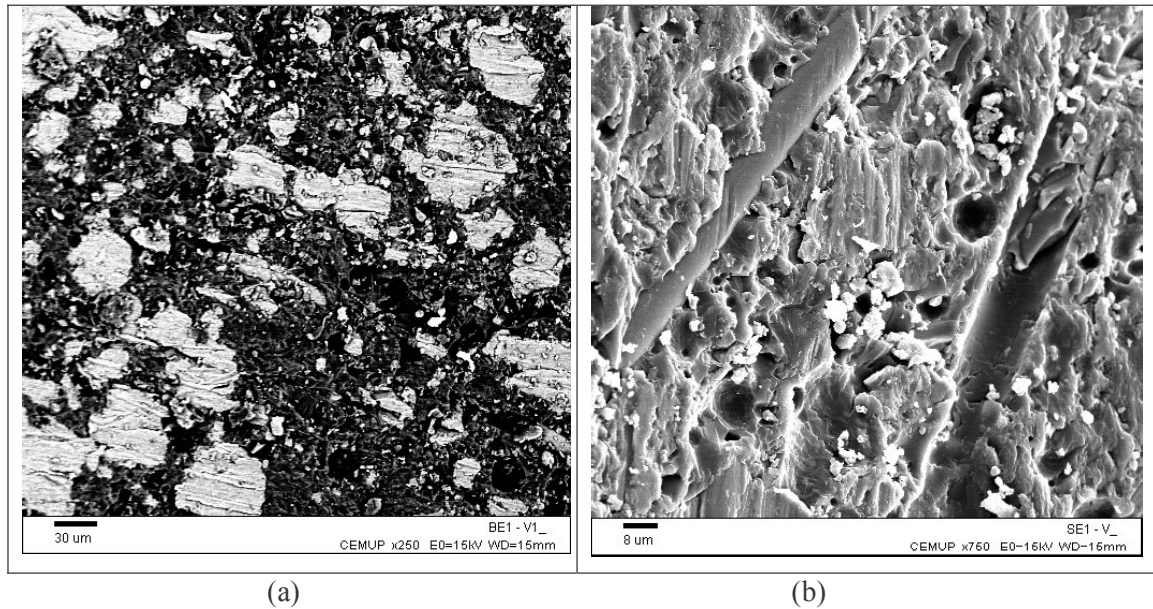


**Figura 5.13** Imagens SEM da superfície da zona moldante, em que é visível uma profunda escoriação na direcção do fluxo termoplástico dos moldes: (a) AF e; (b) AFV.

No compósito AFV é difícil distinguir a presença das fibras de vidro. As fibras orientadas paralelamente à superfície (que são mais facilmente visíveis) foram provavelmente removidas pela acção do fluxo termoplástico. Quanto maior a perpendicularidade das fibras em relação à superfície,



maior será a probabilidade de se manterem sem ser arrancadas, contribuindo assim para uma maior integridade do material do molde.



**Figura 5.14** Imagens SEM da superfície da zona moldante dos moldes AFV: (a) As partículas de alumínio, observadas através de electrões retrodifundidos, apresentam estrias profundas de desgaste e deformação plástica; (b) A fibra de vidro do lado esquerdo apresenta sulcos provocados pelo desgaste erosivo. A orientação dos sulcos indica a direcção do fluxo erosivo.

A figura 5.14b mostra um caso raro de uma fibra, com orientação aproximadamente paralela à superfície, que ainda não foi arrancada, apresentando sulcos provocados pelo desgaste erosivo. Supõe-se que para além do desgaste, as fibras estão sujeitas a choques térmicos devido às variações bruscas de temperatura durante o ciclo de injeção, promovendo uma fragmentação acelerada das fibras expostas.

A qualidade superficial dos moldes, após cerca de 90 ciclos de injeção, foi avaliada por três critérios da rugosidade média, obtendo-se os resultados indicados na tabela 5.3. A rugosidade média inicial dos moldes, avaliada pelo critério Ra, foi de 0.85 μm e, após a injeção, 1.41 μm para os moldes AF e apenas 0.94 μm para os moldes em AFV. Estes resultados vêm confirmar que o material AFV possui uma integridade física e uma resistência ao desgaste erosivo mais elevadas que o material AF.



**Tabela 5.3** Rugosidade da superfície dos moldes estudados, após 90 ciclos de injeção.

	Critérios de rugosidade, ( $\mu\text{m}$ )		
	Ra	Rz	Rmáx
<b>MOLDE-AF</b>	1.2	8.1	11.8
<b>MOLDE-AFV</b>	0.9	5.7	7.8

#### 5.2.4.5 Custo

Para lotes de peças inferiores a 10 unidades, o custo por peça produzida em moldes de compósito epoxídico sai relativamente elevado, se comparado com outros processos, designadamente as moldações em silicone. O mesmo se passa relativamente às moldações com ranhuras ou formas de difícil saída em que a solução passaria pelo uso de “gavetas” que obrigam a operações de maquinaria morosas e demoradas.

Fez-se uma avaliação dos custos associados à produção deste molde em resina compósita (Anexo XII) e depois fez-se a comparação com os custos de um molde, em zamak 5, produzido a partir do mesmo modelo, mas através de outra tecnologia de “rapid tooling”, moldação cerâmica em bloco (tabela 5.4; ver a descrição desta técnica no Anexo XIII).

**Tabela 5.4** Comparação das etapas e custos globais dos processos de produção de moldes em Zamak 5 [Ala, 2003] e resina epoxídica compósita de um trinco destinados à injeção de termoplásticos.

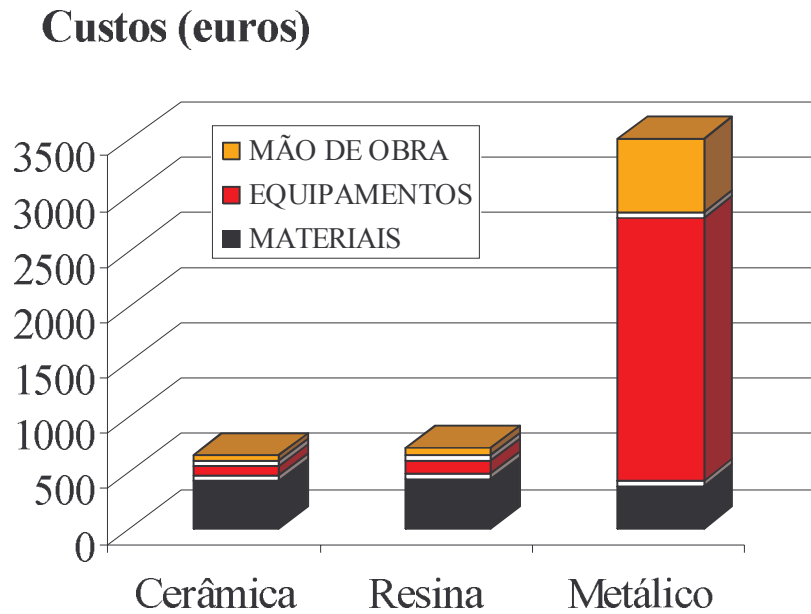
<b>PROCESSOS RT INDIRECTOS</b>	<b>ETAPAS</b>				<b>CUSTO</b>
<b>CERÂMICA EM BLOCO</b>	SILICONE	MOLDES CERÂMICOS	FERRAM. METÁLICA	ACABAM.	555 €
<b>RESINA COMPÓSITA</b>	MOLDES RESINA				562 €

O cálculo do custo de obtenção da cavidade moldante do trinco pelo processo de resinas carregadas, resultou do somatório dos custos de cada uma das etapas constituintes deste processo, envolvendo os custos de (ver detalhes no Anexo XII):

- Modelo do trinco em HSM e consumíveis utilizados;
- Mão-de-obra;
- Utilização do equipamento.

Constata-se que os dois processos de RT apresentam custos globais semelhantes. Embora o processo de resinas compósitas apresente menos etapas e não exija tantos recursos como o processo de moldações cerâmicas, apresenta tempos de estufa e câmara de vácuo mais elevados, o que agrava o custo global do processo. O processo de moldações cerâmicas exige o fabrico de silicones para facilitar a operação de desmoldação da moldação cerâmica, um forno de alta temperatura para a fusão do metal e um trabalho de acabamento mais exigente. A contracção do molde metálico é de cerca de 1.3%, muito mais elevada do que a das resinas compósitas [Ala, 2003]. No entanto, é previsível que o molde metálico tenha uma duração significativamente maior que o molde em resina compósita.

Na figura 5.15 faz-se a comparação de custos destas tecnologias de rapid tooling com as de um molde convencional metálico, discriminando os custos parcelares de materiais, mão de obra e utilização de equipamentos. Os dados do molde metálico convencional foram extraídos da referência [Menges, 2000].



**Figura 5.15** Comparação de custos entre os processos de RT e o processo convencional de maquinagem de moldes.

### 5.2.5 Conclusões

Um dos aspectos mais salientes deste ensaio é que permitiu verificar que os moldes baseados em resinas epoxídicas suportam razoavelmente bem pressões de injeção idênticas às que são aplicadas nos moldes metálicos. A geometria da peça com 4 reentrâncias profundas e com ângulos de saída reduzidos também constituía outro desafio à resistência do molde.

O facto de ter havido rotura numa zona de interface do arame de reforço com a resina, permite concluir que é possível melhorar o tempo de vida do molde se os reforços em zonas críticas forem executados de um modo mais eficiente, evitando-se o enfraquecimento das secções críticas provocado pela orientação não adequada da interface resina/reforço, em zonas submetidas a tensões elevadas. Revela ainda que os poros do compósito parecem não constituir um factor crítico da durabilidade do molde, graças à utilização da técnica específica de vazamento em vácuo para reduzir a porosidade.

O compósito AFV exibiu uma maior resistência ao desgaste erosivo nos ensaios de injeção, o que parece também repercutir-se em melhor qualidade das peças injectadas, ou seja, peças com melhores tolerâncias e menor rugosidade.

### 5.3 REFERÊNCIAS

- Ala, P. (2003), “Fabrico rápido de ferramentas por moldação cerâmica em bloco e em carapaça por modelo perdido, relatório de projecto”, FEUP.
- Brito, A. M. e Matos, A. (2003), “O molde”, in: Manual do Projectista para moldes de injeção de plástico, vol.3, Dep. da Univ. do Minho, Centimfe, 41-66.
- Cunha, A. (2003), “Moldação por injeção e materiais plásticos”, in: Manual do Projectista para moldes de injeção de plástico, vol.2, Dep. da Univ. do Minho, Centimfe, 40.
- Menges, G., Michaeli, W. e Mohren, P. (2000), “How to make injection moulds”, Hanser, Nova Iorque.
- Narisawa, I. (1993), “High-speed tribology of polymer composites”, in: Friedrich, K. (Ed), *Advances in Composite Tribology*, Elsevier, Reino Unido, 559-582.
- Oliveira, J. (2002), “Ensaio de moldes de injeção”, *O Molde*, 53, 5-15.
- Pontes, A. e Sousa, R. (2003), “Contração de termoplásticos”, in: Manual do Projectista para moldes de injeção de plástico, vol.5, Dep. da Univ. do Minho, Centimfe, 11-20.



## **Capítulo 6**

# **CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS**



## 6.1 CONCLUSÕES

O trabalho experimental foi conduzido de modo a seleccionar e caracterizar os materiais compósitos, e avaliar as respectivas propriedades de modo a dar resposta aos requisitos específicos pretendidos para os moldes de injeção. Paralelamente procurou-se compreender o comportamento dos sistemas epoxídicos e otimizar os resultados relativamente aos processos físicos e químicos que ocorrem durante a consolidação e cura dos compósitos.

É habitualmente aceite que as propriedades finais de um compósito dependem fundamentalmente das propriedades da matriz, do material disperso e da respectiva interface. No entanto, a contribuição de cada um destes elementos pode variar amplamente dependendo das características geométricas, físicas e químicas do sistema. Os resultados obtidos permitem estabelecer que, relativamente ao sistema epoxídico matricial, os parâmetros principais de selecção no caso específico de moldes de injeção são:

- Comportamento a alta temperatura;
- Viscosidade da mistura com partículas e fibras e respectiva capacidade adesiva;
- Baixo custo.

Neste estudo verificou-se que a resina pré-carregada comercial, apresentava uma condutividade térmica mais reduzida do que a obtida em resinas carregadas pelo utilizador, além do facto de ser de preço consideravelmente mais elevado.

Após a selecção do sistema epoxídico, que depende basicamente do comportamento a alta temperatura, justifica-se realizar algumas experiências e testes com o fim de melhorar a formulação e a técnica de processamento. Designadamente, as concentrações dos constituintes e o ciclo térmico de cura deverão ser ajustados de modo a otimizar as propriedades do compósito.

Em relação à conformidade das características dos sistemas epoxídicos com as técnicas de processamento são de salientar as seguintes conclusões:

- Tempos de utilização longos (várias horas) permitem utilizar métodos de processamento mais complexos com o objectivo de reduzir a micro e a macroporosidade;



- A consolidação das resinas a temperaturas superiores à temperatura ambiente, como é o caso do sistema epoxídico A, em que o processo de gelificação tem lugar a 40°C, permitindo a desmoldação posterior, tem o inconveniente de reduzir a precisão dimensional do molde, devido às dilatações do modelo. Isto é sobretudo gravoso quando se vaza a resina sobre o silicone, pois este possui um coeficiente de dilatação elevado;
- A pós-cura a alta temperatura, necessária para obter um Tg elevado, correspondente à cura completa, conduz a contracções, tensões e empenos mais elevados do que em resinas menos exigentes;
- A complexidade do mecanismo de cura das resinas aminoglicídicas (alta temperatura) exige tempos de cura elevados para se obter a cura completa, o que em tecnologias de Rapid Tooling constitui uma desvantagem;

No caso dos materiais dispersos, o estudo experimental permitiu concluir que:

- A condutividade térmica está estritamente relacionada com a capacidade de carga metálica permitida pelo sistema epoxídico. Altas concentrações metálicas reduzem os ciclos de injeção, diminuindo o choque térmico e aumentando a vida do molde;
- As características mecânicas das diferentes resinas epoxídicas não carregadas pode variar significativamente devido à sua natureza química. Depois da adição metálica, o seu comportamento mostra profundas mudanças. A razão principal reside no importante papel da interface alumínio – resina;
- As cargas de alumínio contendo partículas grossas, visando altas densidades de empacotamento, apenas devem ser usadas em regiões da ferramenta que não sejam sujeitas a maquinagem por corte e quando a resistência mecânica não é um factor crítico. Um compósito epoxídico carregado com partículas finas (AF) exhibe uma resistência à flexão aproximadamente 200% mais elevada que a de um compósito AG2. A melhoria da resistência ao impacto Charpy é superior a 400%;
- A diminuição do tamanho das partículas metálicas melhora as propriedades mecânicas (aumento da área da interface), mas reduz a condutividade térmica e a concentração máxima de material disperso. A adição de partículas de alumínio da classe F ao sistema epoxídico A, permite obter fracções volumétricas superiores a 40%. Através da adição de partículas da classe G (compósitos AG2) é possível obter fracções volumétricas de alumínio superiores a 50%. Os compósitos AG2 exibem uma condutividade térmica 1.7 vezes mais elevada que AF;

- As partículas irregulares melhoram a ligação na interface, mas aumentam a viscosidade da mistura;
- As fibras de vidro e carbono moídas em pequenas concentrações melhoram substancialmente a resistência ao desgaste abrasivo e erosivo do compósito. Num ensaio de desgaste abrasivo aplicado a compósitos híbridos com fibras de vidro AFV, a taxa de desgaste específico foi 58% inferior à dos compósitos convencionais AF. Numa máquina industrial de injeção verificou-se que, no intervalo de uma série de 50 peças em poliacetal injectadas num molde AFV, não foi detectado desgaste, na gama de precisão dimensional de 0.01 mm, ao contrário do que sucede em moldes AF;
- As fibras de vidro e carbono moídas, devido à facilidade de mistura, permitem manter uma elevada concentração de carga metálica no compósito e a adição destes materiais melhora ainda o módulo elástico a baixa e a alta temperatura e reduz o CTE;
- A capacidade total de carga da resina é substancialmente diminuída com o aumento do comprimento das fibras, devido à dificuldade de mistura destas com a resina;
- O aumento da concentração de fibras, em pequenas fracções volumétricas, melhora o comportamento mecânico do compósito, em geral;
- No caso de compósitos com partículas e fibras moídas, as propriedades da interface e as concentrações de tensões dominam o respectivo comportamento mecânico;
- As complexas concentrações de tensões geradas pela presença de fibras moídas podem sobrepor-se às boas características da interface fibra-matriz, inibindo a melhoria previsível de desempenho mecânico de um compósito;

A qualidade do sistema epoxídico e da interface (resistência, força de adesão, concentração de tensões e comportamento a alta temperatura) constituem os factores que mais influenciam o desempenho do material compósito. Relativamente às partículas de alumínio, o seu tamanho, a distribuição granulométrica e a forma influenciam a extensão da interface e, por essa razão, jogam um papel significativo na resistência final do compósito. No caso das fibras, a relação comprimento – diâmetro, o tipo de revestimento e as concentrações de tensões influenciam também a resistência da interface, pelo que determinam a capacidade de transmissão de carga da matriz para as fibras.

Com os modelos matemáticos propostos para o módulo de elasticidade dos compósitos estudados, pretendeu-se dar um contributo para a compreensão da complexidade dos mecanismos que condicionam o desempenho mecânico destes compósitos. Em particular, as interacções das fibras moídas são complexas e difíceis de quantificar.

Como pontos fortes dos resultados alcançados nesta investigação, dedicada aos compósitos de matriz epoxídica para moldes de injeção, são de salientar os seguintes:

- O processamento com vazamento em vácuo acompanhado de agitação permite obter resinas com elevadas concentrações de partículas e fibras, garantindo moldes com baixo conteúdo de poros, aumentando a fiabilidade do processo. O equipamento de vácuo poderá ser melhorado e adaptado de modo a garantir uma adequada agitação, o que poderá permitir obter resultados ainda mais promissores;
- A utilização de fibras de vidro moídas permite aumentar a resistência ao desgaste e melhorar a integridade do material compósito, sendo expectável o aumento da durabilidade do molde;
- Os ensaios experimentais de injeção de peças em poliacetal, revelaram que os moldes compósitos resistem muito bem às altas pressões de injeção e de ejeção a que foram submetidos e cujos valores foram idênticos aos utilizados nos moldes de aço. A geometria da peça com ângulos de saída pequenos e reentrâncias profundas de pequena espessura aparentemente não afectou o desempenho do molde.

Estes resultados superam as conclusões descritas no projecto CRIF 94 (secção 2.3.3) que indicam parâmetros de injeção e geometria das peças muito condicionadas, que limitam muito o potencial campo de aplicação destas tecnologias.

Apesar do bom comportamento demonstrado no desempenho dos moldes de injeção, os resultados demonstram, no entanto, que é ainda possível melhorar as propriedades dos compósitos através de uma adequada optimização das condições de processamento, designadamente na técnica de aplicação de vácuo através de equipamentos bem adaptados à metodologia apresentada.

## 6.2 TRABALHOS FUTUROS

As perspectivas de novos desenvolvimentos na investigação destes compósitos devem orientar-se pelas seguintes recomendações:

- Utilização de materiais dispersos que originem condutividades térmicas mais elevadas, sem comprometer a resistência e a capacidade de carga das resinas (ex. fibras metálicas);
- Estudo mais aprofundado do efeito das fibras moídas nos compósitos baseados em resinas termoendurecíveis, tendo em vista compreender o efeito dos diferentes parâmetros que controlam as suas características mecânicas e, se possível, quantificá-los em modelos matemáticos mais abrangentes e exactos do que os que foram propostos;
- Estudo da utilização de modelos perdidos por técnicas específicas de Prototipagem Rápida, para facilitar as operações de desmoldação para a produção rápida de ferramentas;
- Utilização de equipamentos de vácuo que promovam uma adequada agitação da mistura compósita para se produzir uma eficiente desgasificação.



## ANEXOS



## ANEXO I - A Indústria de moldes em Portugal

A indústria de moldes em Portugal teve a sua origem na indústria do vidro. Nos anos 20 surgiu na Marinha Grande a primeira fábrica de moldes de vidro. As primeiras fábricas de moldes para plásticos iniciaram a laboração nos anos 40. A exportação emergiu nos anos 50 e motivou o aparecimento e crescimento de um “cluster” industrial nesta região. Actualmente este “cluster” é composto por cerca de 300 empresas fabricantes de moldes, com um volume de vendas de 334 milhões de euros. Em 2003 Portugal ocupou a 10<sup>a</sup> posição no ranking da ISTMA (International Special Tooling and Mould Association) dos países produtores e a 6<sup>a</sup> posição nos moldes para plásticos. Foram vendidos nos mercados de exportação cerca de 303 milhões de euros, o que representa 90,5% da produção da indústria de moldes portuguesa (334,30 milhões de euros). Sendo um dos maiores fornecedores mundiais de moldes de precisão para a indústria do plástico, Portugal teve em 2003, como principais mercados, a Alemanha, França, Estados Unidos, Espanha e Reino Unido. No gráfico da figura I.1 e I.2 pode ver-se a evolução da produção e exportação de moldes portugueses em 14 anos. [AAVV, 2002].

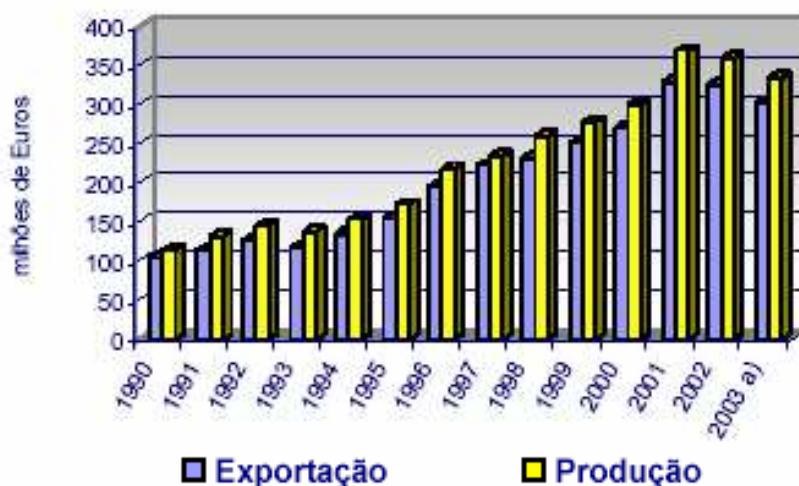
Antes dos anos 90, os principais clientes da indústria de moldes para plásticos provinham dos sectores dos brinquedos e electrodomésticos. Actualmente, os clientes que mais dinamizam esta indústria surgem das indústrias automóvel, embalagem, electrónica e telecomunicações.

Metade das empresas possui menos de 10 empregados e dedicam-se à produção de peças e outros serviços especializados. Em 1999, 80% das exportações foram realizadas pelas empresas produtoras e 20% por 51 empresas comerciais localizadas na área da Marinha Grande. Nos anos 90, estas empresas investiram a montante no desenvolvimento do produto e a jusante na indústria de plásticos, reforçando os laços com os clientes. A internacionalização iniciou-se em países como o México e o Brasil.

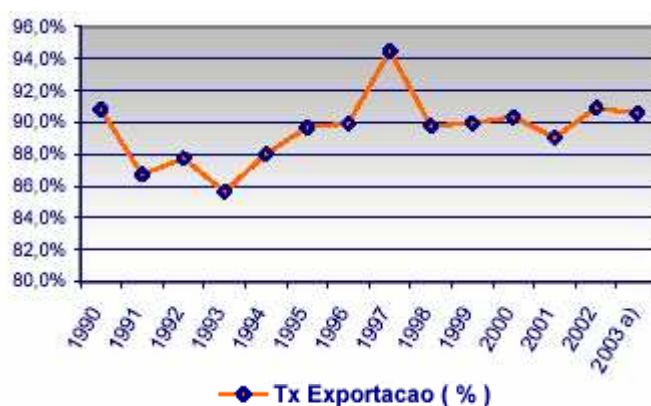
As instituições de apoio desta actividade industrial são a Cefamol, associação dos industriais de moldes que publica a revista "O Molde", o Centimfe que é um centro tecnológico avançado para as indústrias produtoras de moldes e ferramentas e o Cenfim que é um centro de formação para as indústrias mecânica e metalúrgica.

Análises mais aprofundadas sobre o processo de formação e crescimento deste “cluster” industrial virado para a exportação podem ser encontrado nos artigos de Sopas [Sopas, 2000, 2001 e 2002].





**Figura I.1** Produção e exportação de moldes portugueses [<http://www.cefamol.pt>].



**Figura I.2** Evolução do mercado de exportação, ao longo dos últimos 14 anos [<http://www.cefamol.pt>].

## Referências

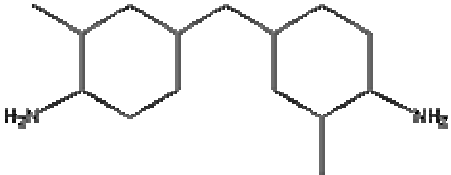
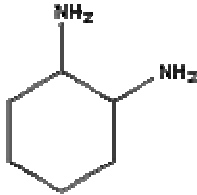
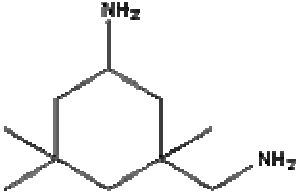
AAVV (2002), “Current situation of the moulds industry”, conferência RDP2002, Rapid Product Development, 8-9/10/2002, Centimfe, Marinha Grande.

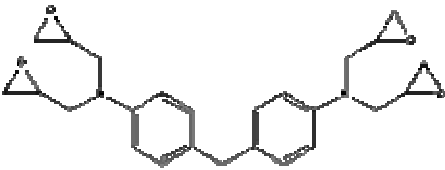
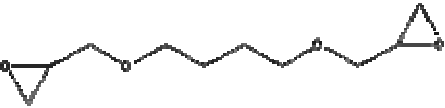

Sopas, L. (2000), “Nascer em clusters regionais: estudos de casos na Marinha Grande e Oliveira de Azeméis”, in: APDR, (Ed.), Perspectivas de Desenvolvimento para as Regiões Marítimas, 1, 185-204.

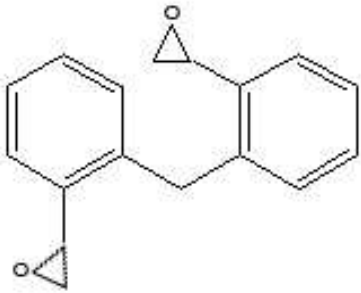

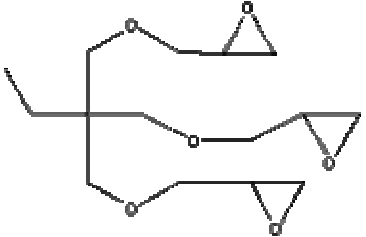
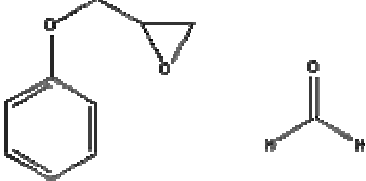
Sopas, L. (2001), “Born exporting in regional clusters”, in: Taggart, J., Berry, M. e McDermott, M., (Eds.), Multinationals in a New Era, 29-46.

Sopas, L. (2002), “Born exporting in the mould cluster of Marinha Grande”, Actas da conferência SPE Antec, São Francisco, EUA.

## ANEXO II - Componentes orgânicos dos sistemas epoxídicos estudados<sup>(d)</sup>

	<b>Nomenclatura IUPAC</b> <b>Nº. Chemical Abstract</b> <b>Fórmula Molecular</b> <b>Peso Molecular (Mw)</b> <b>Funcionalidade (F)</b>	<b>Fórmula Estrutural</b>
Aminas Cicloalifáticas	2,2'-Dimethyl-4,4'-methylenebis(cyclohexylamine); 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethane; Dimethyldicyane CAS [6864-37-5] <sup>(a) (b)</sup> ACX - X1027354-8 $C_{15}H_{30}N_2$ Mw – 238.42 F - 2	
	1,2-Diaminocyclohexane; 1,2-Diaminocyclohexane, mixture of isomers; 1,2-Cyclohexanediamine; cyclohexanediamine; ACH; CAS [694-83-7] <sup>(b)</sup> ACX- X1009617-2 $C_6H_{14}N_2$ Mw – 114.19 F - 2	
	1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethyl cyclohexane; 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethyl cyclohexylamine; Cyclohexanemethanamine, 5-amino-1,3,3-trimethyl-; Isophorone Diamine; isophoronediamine; isophoronediamine (cis- and trans- mixture); CAS [2855-13-2] <sup>(b)</sup> ACX – X1003117-3 $C_{10}H_{22}N_2$ Mw – 170.2972 F - 2	

Constituintes Epoxídicos	<p>4,4'-Methylenebis(diglycidyl aniline); N,N'-(methylenedi-4,1-phenylene)bis-[n-(oxiranylmethyl)-oxiranylmethanamine CAS [28768-32-3] <sup>(a)</sup> ACX – X1019033-9 <math>C_{25}H_{30}N_2O_4</math> Mw – 422.523 F - 4</p>	
	<p>1,4-Bis(2,3-epoxypropoxy)butane; 1,4-bis(glycidyoxy)butane; 1,4-Bis(oxiranylmethoxy) butane; 1,4-butane diglycidyl ether; 1,4-Butanediol diglycidyl ether; 2,2'-[1,4-butanediylbis(oxymethylene)]bisoxirane; Araldite RD-2; butane-1:4-diol diglycidyl ether; Butanediol diglycidyl ether; CAS [2425-79-8] <sup>(a)</sup> ACX – X1002641-0 <math>C_{10}H_{18}N_2O_4</math> Mw – 202.2498 F - 2</p>	 <p>higroscópico</p>
	<p>4,4'-Isopropylidenediphenol, polymer with 1-chloro -2,3-epoxypropane; Bisphenol A, (chloromethyl) oxirane polymer; Bisphenol A, epichlorohydrin polymer; (Chloromethyl)oxirane, 4,4'-(1-methylethylidene)bispheol copolymer; Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis-,polymer with(chloromethyl)oxirane; Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis-, polymer with (chloromethyl)oxirane; CAS [25068-38-6] <sup>(b) (c)</sup> ACX – X1009380-0 <math>C_{18}H_{21}ClO_3</math> Mw – 320.8151 F - 2</p>	

Constituintes Epoxídicos	<p>Diglycidyl ether of bisphenol F isomers CAS [9003-36-5] <sup>(b)</sup></p> <p><math>C_{18}H_{21}ClO_3</math> Mw – 320.8151 F - 2</p>	
	<p>1,6 – bis (2, 3 – epoxpropoxy)( hexane; hexan – 1,6 – diglycidyl ether CAS [16096-31-4] <sup>(c)</sup> ACX – X1018688-0 <math>C_{12}H_{22}O_4</math> Mw – 230.3034 F - 2</p>	
	<p>1,1,1 – tris (hydroxymethyl) propane triglycidyl ether; trimethylolpropane triglycidyl ether CAS [30499-70-8] <sup>(c)</sup> ACX – X1083723-5 <math>C_{15}H_{26}O_6</math> Mw – 302.37 F - 3</p>	
	<p>Epoxy resin, novolac; epoxidized phenolnovolacs; poly[(phenyl glycidyl ether)-co-formaldehyde] CAS [28064-14-4] <sup>(b) (c)</sup> ACX – X1018097-9 <math>C_{10}H_{12}O_3</math> Mw <math>\approx</math> 180.20048 (570) F <math>\approx</math> 3.6</p>	

<sup>(a)</sup> componente do sistema A; <sup>(b)</sup> componente do sistema B; <sup>(c)</sup> componente do sistema C

<sup>(d)</sup> a informação foi recolhida nas bases de dados ChemFinder, ChemACX, NIST e nas fichas de segurança fornecidas pelos fabricantes das resinas

### ANEXO III - Análise quantitativa de imagem microscópica baseada no método de Cruz-Orive aplicada aos compósitos AF1 e AF2

PAQI - IMAGE ANALYSIS - AF1

IMG: 0\_175\_N - 24 Apr 2003 16:24

Nb.Fields = 30

Analysed Area ( $\mu\text{m}^2$ )= 8,50E+6

Calibration ( $\mu\text{m}$ ) = 1.279

Nb..Elmts = 10311

139.47 MÁX

1.4565 MÍN

EQV. DIAMETER

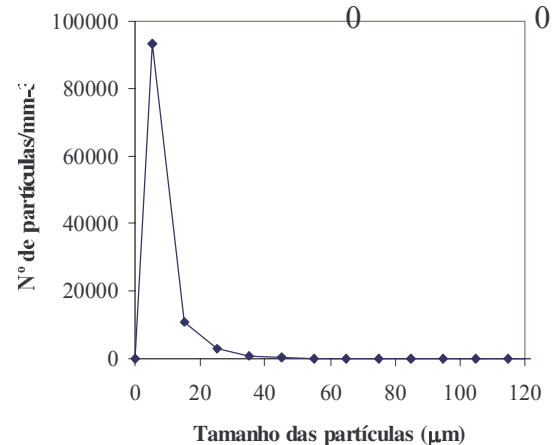
$r = R_{\text{max}}/N_{\text{classes}} = R_{\text{max}}/15$

$r = 140/14 = 10$

( $\mu\text{m}$ )

$A = 1.31 \times 10^7 \mu\text{m}^{-2}$

Matriz-dados	Matriz-bin	Matriz-freq	Na ( $\text{mm}^{-2}$ )	Nv ( $\text{mm}^{-3}$ )
26.558	10	6764	516.3359	0
4.6087	20	1993	152.1374	5
4.6087	30	778	59.38931	15
18.146	40	353	26.94656	25
4.6087	50	182	13.89313	35
4.1215	60	93	7.099237	45
15.147	70	67	5.114504	55
41.303	80	37	2.824427	65
44.855	90	21	1.603053	75
7.4323	100	13	0.992366	85
4.3722	110	3	0.229008	95
7.8492	120	4	0.305344	105
4.1215	130	2	0.152672	115
50.282	140	1	0.076336	125
6.1829		0	0	135
14.865	total	10311		145
3.5704				0
4.1215				0
28.264				0
5.0486				0
22.439				0
6.9898				0
8.6228				0
12.623				0
6.6791				0
4.1215				0
56.789				0
Etc.				0



PAQI - IMAGE ANALYSIS – AF2

IMG: 0\_175\_V - 24 Apr 2003 17:15

Nb.Fields = 30

Analysed Area ( $\mu\text{m}^2$ ) = 8,50E+6

Calibration ( $\mu\text{m}$ ) = 1.279

Nb.Elmts = 7827

120.65

MÁX

1.4565

MÍN

EQV. DIAMETER

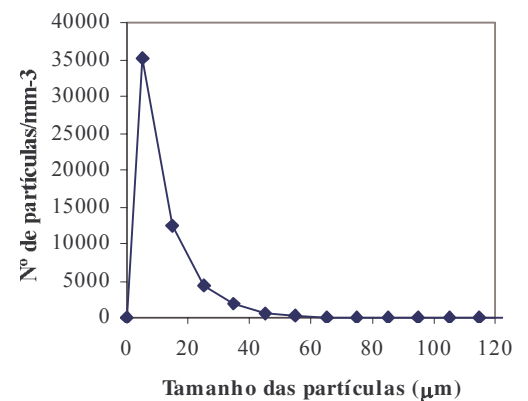
$r = R_{\text{max}}/N_{\text{classes}} = R_{\text{max}}/15$

$r = 140/14 = 10$

( $\mu\text{m}$ )

$A = 1.31 \times 10^7 \mu\text{m}^2$

Matriz-dados	Matriz-bin	Matriz-freq	Na ( $\text{mm}^{-2}$ )	Nv ( $\text{mm}^{-3}$ )
19.555	10	3089	235.8015	0
7.8492	20	2443	186.4885	5
8.2443	30	1185	90.45802	15
17.06	40	572	43.66412	25
5.83	50	254	19.38931	35
11.842	60	137	10.45802	45
4.3722	70	66	5.038168	55
10.711	80	36	2.748092	65
30.574	90	18	1.374046	75
8.3722	100	17	1.29771	85
33.556	110	7	0.534351	95
36.961	120	2	0.152672	105
14.428	130	1	0.076336	115
12.194	140	0	0	125
4.6087		0	0	135
43.214	total	7827		145
15.563				
6.6791				
7.9834				
7.7123				
13.437				
7.9834				
29.729				
11.751				
16.81				
23.547				
etc.				



362

**Pedro Vasco da Silva Magalhães e Vasconcelos**

**Tabela do Método de Cruz-Orive aplicado às partículas de alumínio do compósito AF2**

[illegible]



## ANEXO IV - Determinação do erro de planeza

### Método do Plano dos Mínimos Quadrados (Norma NF E 10-102 – Fev. 1988)

Sistema B150AL

X	Y	Z	xi	yi	zi
-13.177	28.62	9.607	-50.1651	-74.184	0.03092
-13.177	53.364	9.633	-50.1651	-49.44	0.05692
-13.178	77.737	9.65	-50.1661	-25.067	0.07392
-13.177	102.45	9.665	-50.1651	-0.354	0.08892
-13.178	127.894	9.66	-50.1661	25.09	0.08392
-13.177	152.925	9.65	-50.1651	50.121	0.07392
-13.177	178.396	9.663	-50.1651	75.592	0.08692
36.945	28.483	9.514	-0.0431	-74.321	-0.06208
36.943	53.386	9.548	-0.0451	-49.418	-0.02808
36.942	78.844	9.568	-0.0461	-23.96	-0.00808
36.942	103.449	9.597	-0.0461	0.645	0.02092
36.942	127.575	9.62	-0.0461	24.771	0.04392
36.94	153.498	9.658	-0.0481	50.694	0.08192
36.941	177.431	9.688	-0.0471	74.627	0.11192
86.387	28.481	9.351	49.3989	-74.323	-0.22508
86.387	51.983	9.381	49.3989	-50.821	-0.19508
86.387	77.535	9.408	49.3989	-25.269	-0.16808
86.387	101.462	9.448	49.3989	-1.342	-0.12808
86.387	127.123	9.499	49.3989	24.319	-0.07708
86.387	152.017	9.536	49.3989	49.213	-0.04008
86.386	177.493	9.594	49.3979	74.689	0.01792
61.475	178.014	9.669	24.4869	75.21	0.09292
11.88	177.912	9.683	-25.1081	75.108	0.10692
62.486	102.114	9.534	25.4979	-0.69	-0.04208
12.891	102.77	9.624	-24.0971	-0.034	0.04792
62.157	28.394	9.437	25.1689	-74.41	-0.13908
12.185	28.193	9.576	-24.8031	-74.611	-8E-05
72.934	48.742	9.431	35.9459	-54.062	-0.14508
59.149	70.423	9.501	22.1609	-32.381	-0.07508
45.401	91.196	9.556	8.4129	-11.608	-0.02008
29.166	115.955	9.623	-7.8221	13.151	0.04692
16.239	135.724	9.651	-20.7491	32.92	0.07492
2.189	157.339	9.657	-34.7991	54.535	0.08092
73.284	156.288	9.588	36.2959	53.484	0.01192
60.102	134.341	9.595	23.1139	31.537	0.01892
45.96	115.14	9.598	8.9719	12.336	0.02192
28.368	89.545	9.597	-8.6201	-13.259	0.02092
14.964	69.207	9.605	-22.0241	-33.597	0.02892
0.643	47.919	9.604	-36.3451	-54.885	0.02792
36.98808	102.8042	9.576077	Média		

$\Sigma xi^2$	$\Sigma yi^2$	$\Sigma xiyi$	$\Sigma zixi$	$\Sigma zi yi$	$ei$	$\xi=ei+max-ei-max$
2516.537	5503.266	3721.448	-1.5511	-2.29377	0.016937	
2516.537	2444.314	2480.163	-2.8554	-2.81412	0.01698	
2516.638	628.3545	1257.514	-3.70828	-1.85295	0.008411	
2516.537	0.125316	17.75845	-4.46068	-0.03148	-0.00251	
2516.638	629.5081	-1258.67	-4.20994	2.105553	-0.0342	
2516.537	2512.115	-2514.32	-3.7082	3.704944	-0.07046	
2516.537	5714.15	-3792.08	-4.36035	6.570457	-0.08418	-0.08418
0.001858	5523.611	3.203235	0.002676	4.613848	0.015804	
0.002034	2442.139	2.228752	0.001266	1.387657	0.023677	
0.002125	574.0816	1.104556	0.000372	0.193597	0.01697	
0.002125	0.416025	-0.02973	-0.00096	0.013493	0.020159	
0.002125	613.6024	-1.14194	-0.00202	1.087942	0.017851	
0.002314	2569.882	-2.43838	-0.00394	4.152852	0.028654	
0.002218	5569.189	-3.51493	-0.00527	8.352254	0.03355	
2440.251	5523.908	-3671.47	-11.1187	16.72862	-0.05672	
2440.251	2582.774	-2510.5	-9.63674	9.914161	-0.05137	
2440.251	638.5224	-1248.26	-8.30297	4.247214	-0.05117	
2440.251	1.800964	-66.2933	-6.32701	0.171883	-0.03627	
2440.251	591.4138	1201.332	-3.80767	-1.87451	-0.01219	
2440.251	2421.919	2431.068	-1.97991	-1.97246	-0.0013	
2440.153	5578.447	3689.48	0.88521	1.338427	0.029969	
599.6083	5656.544	1841.66	2.275323	6.988513	0.058836	0.058836
630.4167	5641.212	-1885.82	-2.68456	8.030547	-0.01782	
650.1429	0.4761	-17.5936	-1.07295	0.029035	0.005305	
580.6702	0.001156	0.819301	-1.15473	-0.00163	0.003858	
633.4735	5536.848	-1872.82	-3.50049	10.34894	-0.01496	
615.1938	5566.801	1850.584	0.001984	0.005969	0.032797	
1292.108	2922.7	-1943.31	-5.21503	7.843315	-0.02259	
491.1055	1048.529	-717.592	-1.66384	2.431165	-0.00056	
70.77689	134.7457	-97.6569	-0.16893	0.233089	0.007492	
61.18525	172.9488	-102.868	-0.36701	0.617045	0.01881	
430.5252	1083.726	-683.06	-1.55452	2.466366	0.002416	
1210.977	2974.066	-1897.77	-2.81594	4.412972	-0.03997	
1317.392	2860.538	1941.25	0.432647	0.637529	0.022237	
534.2524	994.5824	728.9431	0.437315	0.59668	0.028136	
80.49499	152.1769	110.6774	0.196664	0.270405	0.025398	
74.30612	175.8011	114.2939	-0.18033	-0.27738	0.019054	
485.061	1128.758	739.9437	-0.63694	-0.97163	0.023859	
1320.966	3012.363	1994.801	-1.01476	-1.53239	0.018983	

45776.29	91126.36	-158.942	-83.8357	95.87217	$\xi$	=	0.143014
$\Sigma xi^2$	$\Sigma yi^2$	$\Sigma xiyi$	$\Sigma zixi$	$\Sigma zi yi$			

$$A = \frac{\sum yi^2 \cdot \sum zixi - \sum xiyi \cdot \sum zi yi}{\sum xi^2 \sum yi^2 - (\sum xiyi)^2}$$

$$B = \frac{\sum xi^2 \cdot \sum zi yi - \sum xiyi \cdot \sum zixi}{\sum xi^2 \sum yi^2 - (\sum xiyi)^2}$$

<b>A</b>	=	-0.00183
<b>B</b>	=	0.001049

**ANEXO V - Resultados dos ensaios à flexão e ao impacto****V.1 - Resistência à flexão (MPa) - Sistemas A, B e C**

	<b>Sistemas epoxy não carregados</b>		<b>Sistemas epoxy com Al fino</b>			<b>Sistemas epoxy com Al mistura</b>	
	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>AF</b>	<b>BF</b>	<b>CF</b>	<b>AG2</b>	<b>BG2</b>
<b>1</b>	65.21	106.6	69.0	62.1	63.7	37.72	33.98
<b>2</b>	67.08	109	72.9	59.76	74.3	34.49	29.26
<b>3</b>	69.2	118	72.3	63.92	61.57	35.36	35.16
<b>4</b>	66.55	110.5	67.2	65.07	67.43	36.6	36.25
<b>5</b>	64.48	113.1	73.7	63.41	60.78	35.46	34.42
<b>6</b>	67.31	105.6	69.9	65.42	66.22	36.61	31.7
<b>7</b>	68.1	114.7	65.9	60.91	67.53	37.2	35.14
<b>8</b>	63.34	110.6	68.8	65.2	62.71	35.5	37.1
<b>9</b>	67.1	107.9	69.6	62.53	65.87	37.1	33.56
<b>10</b>	66.81	115.3	66.2	60.83	62.32	34.29	34.03
<b>MÉDIA</b>	66.52	111.13	69.5	62.915	65.24	36.03	34.06
<b>DESVPD</b>	1.73	4.05	2.70	2.01	4.00	1.18	2.25
<b>IC95%</b>	1.07	2.51	1.70	1.25	2.48	0.73	1.39

## V.2 - Módulo à flexão (GPa) - Sistemas A, B e C

	Sistemas epoxy não carregados		Sistemas epoxy com Al fino			Sistemas epoxy com Al mistura	
	A	B	AF	BF	CF	AG2	BG2
<b>1</b>	2.71	2.4	7.0	6.3	8.4	12.3	10.3
<b>2</b>	2.71	2.47	7.2	6.1	8.3	10.6	9.1
<b>3</b>	2.76	2.61	6.9	5.9	8.7	11.2	10.1
<b>4</b>	2.74	2.46	6.8	6.1	8.2	11.9	9.1
<b>5</b>	2.76	2.75	7.0	6.1	8.1	11.7	9.9
<b>6</b>	2.73	2.63	7.2	6.3	8.6	12.1	9.7
<b>7</b>	2.72	2.45	6.7	6.2	9.1	10.5	8.9
<b>8</b>	2.72	2.36	7.0	6	8.5	11.7	10.1
<b>9</b>	2.71	2.77	6.9	6.1	8.3	12	8.7
<b>10</b>	2.8	2.55	7.2	5.8	8.7	11.2	9.1
<b>MÉDIA</b>	2.74	2.55	7.0	6.09	8.49	11.52	9.5
<b>DESVPD</b>	0.03	0.14	0.2	0.16	0.30	0.62	0.58
<b>IC95%</b>	0.02	0.09	0.1	0.10	0.18	0.39	0.36

### V.3 - Extensão à ruptura por flexão (%) - Sistemas A, B e C

	Sistemas epoxy não carregados		Sistemas epoxy com Al fino			Sistemas epoxy com Al mistura	
	A	B	AF	BF	CF	AG2	BG2
<b>1</b>	2.85	4.69	1.59	1.34	0.84	0.49	0.38
<b>2</b>	3.02	3.86	1.67	1.31	1	0.31	0.36
<b>3</b>	3.16	4.93	1.60	1.4	0.79	0.37	0.41
<b>4</b>	2.97	4.74	1.55	1.42	0.9	0.48	0.47
<b>5</b>	2.86	4.41	1.60	1.37	0.8	0.47	0.44
<b>6</b>	2.97	4.71	1.28	1.43	0.92	0.48	0.36
<b>7</b>	3.12	3.89	1.59	1.45	0.88	0.45	0.39
<b>8</b>	3.23	4.83	1.7	1.39	0.92	0.36	0.43
<b>9</b>	2.89	4.15	1.75	1.37	0.99	0.43	0.39
<b>10</b>	2.9	4.8	1.55	1.42	1.15	0.4	0.44
<b>MÉDIA</b>	3.0	4.50	1.59	1.39	0.92	0.42	0.41
<b>DESVPD</b>	0.13	0.40	0.13	0.04	0.11	0.06	0.04
<b>IC95%</b>	0.08	0.25	0.08	0.03	0.07	0.04	0.02

**V.4 - Comportamento à Flexão do compósito AF com concentrações de alumínio de 38, 41 e 45%.**

	Resistência à Flexão (MPa)			Módulo à Flexão (GPa)			Extensão à Flexão (%)		
Vp (%)	38	41	45	38	41	45	38	41	45
1	65.0	69.0	74.6	6.2	7.0	7.6	1.48	1.59	1.55
2	63.9	72.9	68.1	6.7	7.2	7.5	1.46	1.67	1.58
3	63.5	72.3	72.0	6.4	6.9	7.7	1.4	1.60	1.31
4	64.5	67.2	70.1	6.5	6.8	7.7	1.48	1.55	1.49
5	63.3	73.7	66.5	6.6	7.0	7.7	1.54	1.60	1.3
6	67.1	65.9	71.7	6.7	7.2	7.3	1.56	1.28	1.52
7	62.3	69.9	73.2	6.6	6.7	7.5	1.49	1.59	1.48
8	66.7	68.8	69.4	6.9	7.0	7.9	1.38	1.7	1.43
9	62.4	69.6	65.3	6.5	6.9	7.6	1.51	1.75	1.56
10	62.8	66.2	70.4	6.5	7.2	7.8	1.5	1.55	1.33
MÉDIA	64.1	69.5	70.1	6.5	7.0	7.6	1.48	1.59	1.455
DESVPD	1.7	2.7	2.9	0.2	0.2	0.2	0.06	0.13	0.11
IC95%	1.0	1.7	1.8	0.1	0.1	0.1	0.03	0.08	0.07

### V.5 - Comportamento à Flexão dos compósitos AFV e AFC com concentrações de fibras moídas de 4%

	Resistência à Flexão (MPa)			Módulo à Flexão (GPa)			Extensão à Flexão (%)		
	AF	AFV	AFC*	AF	AFV	AFC*	AF	AFV	AFC*
<b>V<sub>f</sub> (%)</b>	<b>0</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>0</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>0</b>	<b>4</b>	<b>4</b>
<b>1</b>	69.0	78.7		7.0	7.2		1.59	1.65	
<b>2</b>	72.9	75.7		7.2	7.5		1.67	1.54	
<b>3</b>	72.3	78.3		6.9	7.1		1.60	1.59	
<b>4</b>	67.2	78.7		6.8	7.5		1.55	1.66	
<b>5</b>	73.7	78.6		7.0	7.3		1.60	1.64	
<b>6</b>	65.9	78.9		7.2	7.5		1.28	1.63	
<b>7</b>	69.9	79.7		6.7	7.3		1.59	1.59	
<b>8</b>	68.8	76.6		7.0	7.2		1.7	1.67	
<b>9</b>	69.6	78.9		6.9	7.4		1.75	1.59	
<b>10</b>	66.2	76.6		7.2	7.1		1.55	1.53	
<b>MÉDIA</b>	69.5	78.07	78.7-84.0	7.0	7.31	7.3-8.2	1.59	1.61	1.63-1.65
<b>DESVPD</b>	2.7	1.30		0.2	0.16		0.13	0.05	
<b>IC95%</b>	1.7	0.80		0.1	0.10		0.08	0.03	

\* O compósito AFC com a V<sub>f</sub> de 4% (fibras de carbono) apresenta resultados com baixa reprodutibilidade devido a dificuldades de processamento.

## V.6 – Resistência ao impacto (kJ/m<sup>2</sup>) - Sistemas A, B e C

	Sistemas epoxy não carregados		Sistemas epoxy com Al fino			Sistemas epoxy com Al mistura	
	A	B	AF	BF	CF	AG2	BG2
<b>1</b>	7.8	13.6	7.0	11.5	5.8	1.87	2.05
<b>2</b>	7.4	15.8	7.2	10.1	5.1	1.57	2.45
<b>3</b>	5.7	15	6.9	8	5.9	1.9	1.68
<b>4</b>	6.3	14.7	6.8	9.3	5.6	1.82	1.75
<b>5</b>	5.2	14.8	7.0	8.7	6.2	1.45	1.83
<b>6</b>	7.8	13.2	7.2	8.7	6	1.4	1.8
<b>7</b>	5.3	15.2	6.7	9.8	5.8	1.87	1.78
<b>8</b>	7.5	15.4	7.0	7.8	5.5	1.93	1.65
<b>9</b>	6.8	14.9	6.9	10.7	5.2	1.54	2.43
<b>10</b>	5.3	14.8	7.2	9.7	6.2	1.8	2.3
<b>MÉDIA</b>	6.51	14.7	7.0	9.43	5.73	1.715	1.972
<b>DESVPD</b>	1.08	0.78	0.2	1.17	0.38	0.20	0.31
<b>IC95%</b>	0.67	0.49	0.1	0.84	0.25	0.23	0.30



**V.7 - Resistência ao impacto ( $\text{kJ/m}^2$ ) dos compósitos AFV e AFC com concentrações de fibras moídas de 4%**

	<b>AF</b>	<b>AFV</b>	<b>AFC</b>
<b>V<sub>f</sub> (%)</b>	<b>0</b>	<b>4</b>	<b>4</b>
<b>1</b>	7.6	8.2	8.7
<b>2</b>	7.4	6.9	9.2
<b>3</b>	7.1	9.2	7.7
<b>4</b>	6.6	9.1	7.2
<b>5</b>	7.8	7.1	8.4
<b>6</b>	7.9	7.3	8.5
<b>7</b>	6.8	8.9	7.1
<b>8</b>	6.7	9.3	7.3
<b>9</b>	7.6	6.8	9.1
<b>10</b>	7.5	8.3	8.7
<b>MÉDIA</b>	7.3	8.11	8.19
<b>DESVPD</b>	0.47	1.01	0.80
<b>IC95%</b>	0.29	0.62	0.49

## ANEXO VI - Resultados dos ensaios de desgaste

VI.1 Taxa de desgaste Abrasivo ( $\text{mm}^3/\text{Nm}$ ) - Sistemas A, B e C

Provetes	Sistemas epoxy não carregados		Sistemas epoxy com Al fino			Sistemas epoxy com Al mistura	
	A	B	AF	BF	CF	AG2	BG2
1	6.07E-05	5.79E-05	4.42E-05	5.12E-05	5.29E-05	2.6E-05	2.61E-05
2	5.29E-05	7.28E-05	5.12E-05	4.34E-05	3.7E-05	3.07E-05	3.09E-05
3	5.81E-05	5.7E-05	3.65E-05	4.89E-05	4.87E-05	2.57E-05	2.74E-05
4	6.2E-05	5.99E-05	4.11E-05	4.97E-05	4.03E-05	2.91E-05	2.47E-05
5	6.2E-05	6.28E-05	3.88E-05	4.65E-05	3.86E-05	2.64E-05	3.5E-05
6	4.65E-05	6.92E-05	4.42E-05	4.58E-05	4.37E-05	2.5E-05	2.81E-05
<b>MÉDIA</b>	5.7E-05	6.33E-05	4.27E-05	4.76E-05	4.35E-05	2.71E-05	2.87E-05
<b>DESVPD</b>	6.19E-06	6.4E-06	5.17E-06	2.85E-06	6.21E-06	2.23E-06	3.72E-06
<b>IC95%</b>	4.95E-06	5.12E-06	4.14E-06	2.28E-06	4.97E-06	1.78E-06	2.97E-06

**VI.2 Taxa de desgaste abrasivo dos compósitos AFV e AFC com concentrações de fibras moídas de 2 e 4% (mm<sup>3</sup>/Nm).**

Provetes	AF	AFV		AFC	
	Vp (%)				
	0	2	4	2	4
1	4.42E-05	3.18E-05	2.68E-05	3.09E-05	2.85E-05
2	5.12E-05	2.77E-05	2.27E-05	3.89E-05	3.29E-05
3	3.65E-05	3.04E-05	2.56E-05	3.05E-05	2.35E-05
4	4.11E-05	3.25E-05	2.60E-05	3.20E-05	2.65E-05
5	3.88E-05	3.25E-05	2.44E-05	3.35E-05	2.50E-05
6	4.42E-05	2.43E-05	2.40E-05	3.70E-05	2.85E-05
MÉDIA	4.27E-05	2.99E-05	2.49E-05	3.38E-05	2.75E-05
DESVPD	5.17E-06	3.24E-06	1.49E-06	3.42E-06	3.33E-06
IC95%	4.14E-06	2.59E-06	1.19E-06	2.74E-06	2.66E-06

**VI.3 Taxa de desgaste no tribómetro alternativo de A, AF, AFV e AFC à TA e a 160°C (mm<sup>3</sup>/Nm).**

Provetes	Taxa de Desgaste à temperatura ambiente			
	A	AF	AFV	AFC
1	1.70E-05	1.70E-04	7.35E-05	7.78E-05
2	1.68E-05	1.58E-04	7.73E-05	7.92E-05
3	2.06E-05	1.37E-04	7.11E-05	8.83E-05
<b>MÉDIA</b>	1.82E-05	1.55E-04	7.39E-05	8.18E-05
<b>DESVPD</b>	2.15E-06	1.68E-05	3.15E-06	5.73E-06
<b>IC95%</b>	2.43E-06	1.90E-05	3.56E-06	6.48E-06

Provetes	Taxa de Desgaste à temperatura de 160°C			
	A	AF	AFV	AFC
1	4.71E-05	9.66E-04	1.93E-04	2.53E-04
2	4.37E-05	9.69E-04	1.87E-04	2.52E-04
3	4.80E-05	1.06E-03	1.92E-04	2.66E-04
<b>MÉDIA</b>	4.63E-05	9.98E-04	1.91E-04	2.57E-04
<b>DESVPD</b>	2.27E-06	5.42E-05	3.09E-06	7.78E-06
<b>IC95%</b>	2.57E-06	6.14E-05	3.49E-06	8.80E-06

## ANEXO VII – Resultados dos ensaios de condutividade térmica (W/m.K).

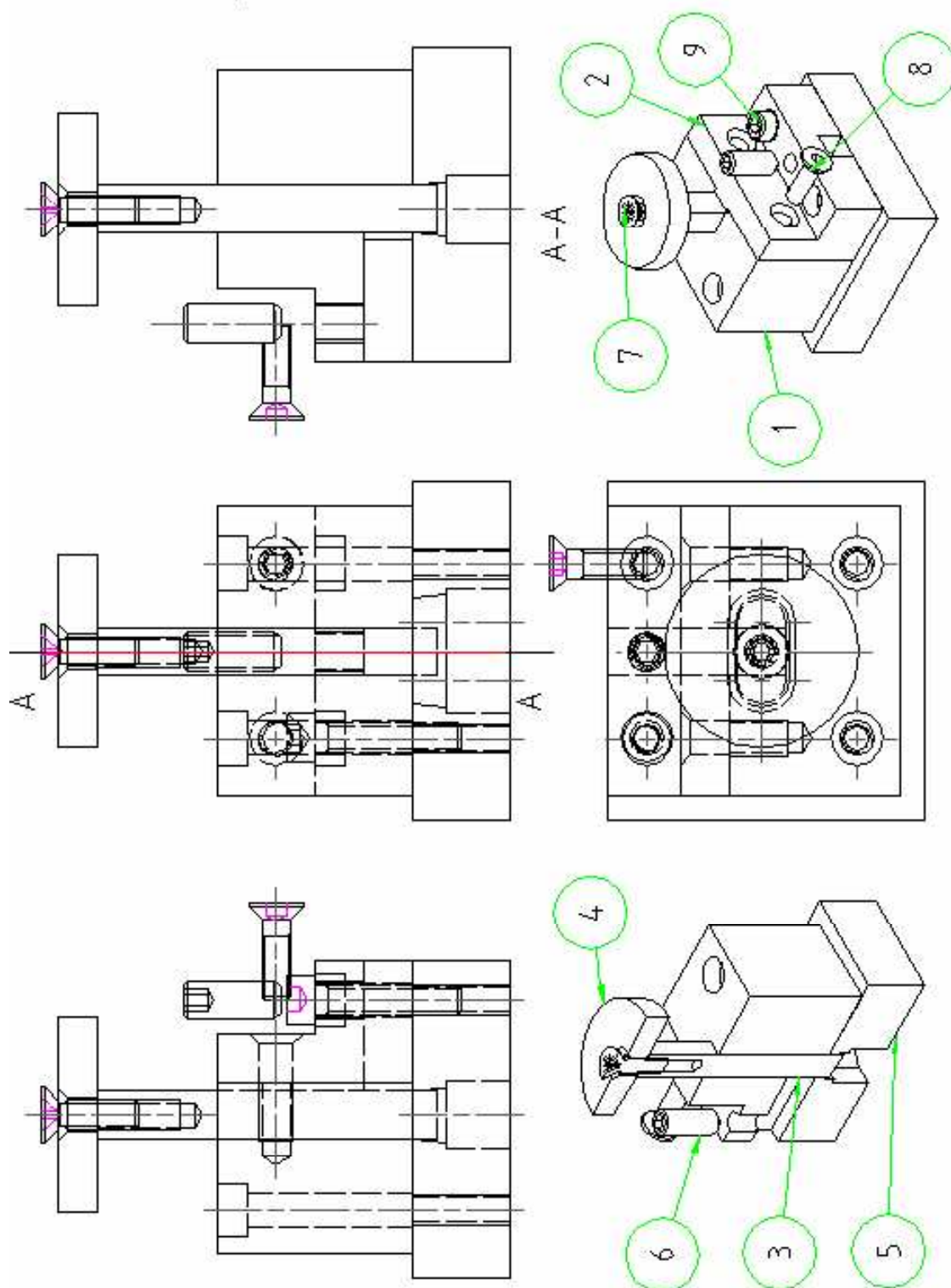
### VII.1 - Técnica do fio quente

Provetes	Sistemas epoxy não carregados		Sistemas epoxy com Al fino			Sistemas epoxy com Al mistura	
	A	B	AF	BF	CF	AG2	BG2
<b>1</b>	0.21	0.23	2.15	1.6	0.9	3.85	2.8
<b>2</b>	0.23	0.14	1.85	1.9	0.9	3.74	3.2
<b>3</b>	0.22	0.2	1.93	2.1	1.2	3.41	3.31
<b>4</b>	0.19	0.19	2.37	1.7	1.2	3.74	2.85
<b>5</b>	0.21	0.2	2.24	1.4	1.3	3.44	2.7
<b>MÉDIA</b>	0.21	0.19	2.11	1.74	1.1	3.64	2.97
<b>DESVPD</b>	0.01	0.03	0.22	0.27	0.19	0.20	0.27
<b>IC95%</b>	0.01	0.03	0.19	0.24	0.37	0.17	0.23

### VII.2 – Técnica do fluxo de calor longitudinal blindado

Ensaio	Sistemas epoxídicos					
	AF		AG2		AFV	
1	2.24	2.35	5.15	5.29	2.02	2.15
2	2.24	2.34	5.14	5.3	2.02	2.15
3	2.23	2.33	5.22	5.28	2.02	2.14
4	2.23	2.33	5.23	5.28	2.03	2.14
5	2.23	2.36	5.11	5.29	1.99	2.16
6	2.24	2.36	5.11	5.29	1.99	2.16
<b>MÉDIA</b>	2.29		5.22		2.08	
<b>DESVPD</b>	0.06		0.08		0.07	
<b>IC95%</b>	0.03		0.04		0.04	

## Anexo VIII - Aparelho de corte de punção deslizante



Pedro Vasconcelos/MJ Amaral

## ANEXO IX - Resultados dos ensaios à tracção das fibras e tratamento estatístico de Weibull

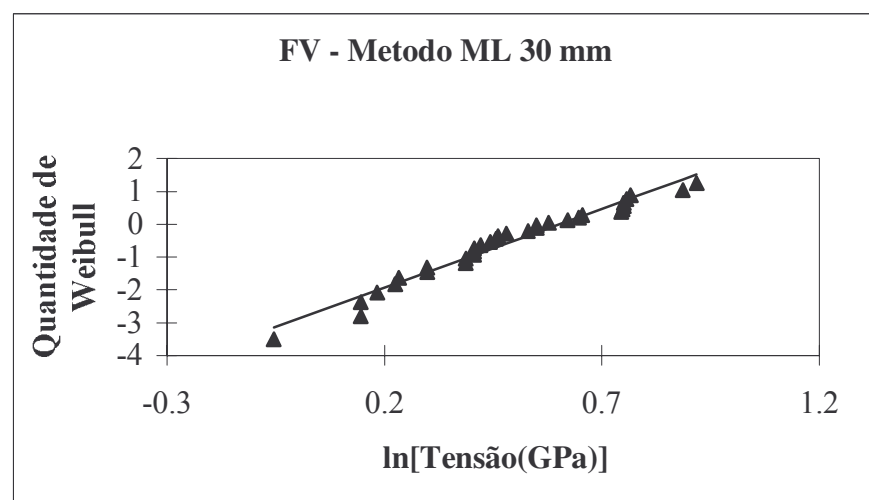
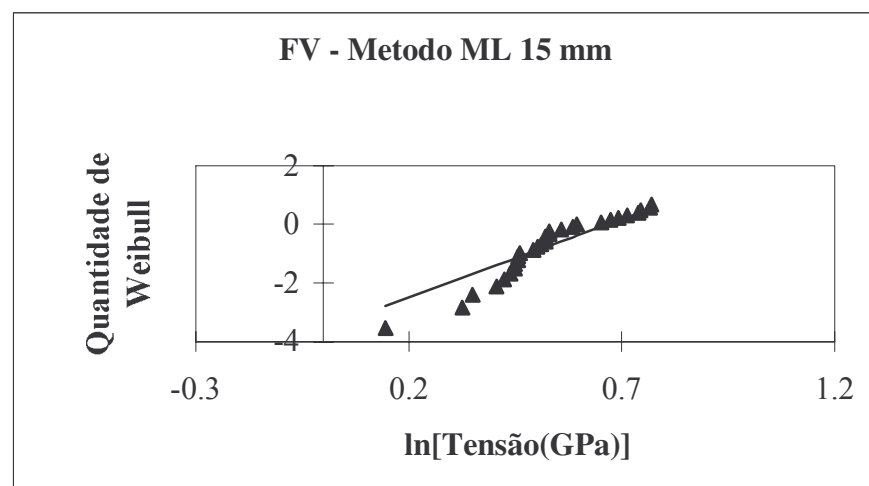
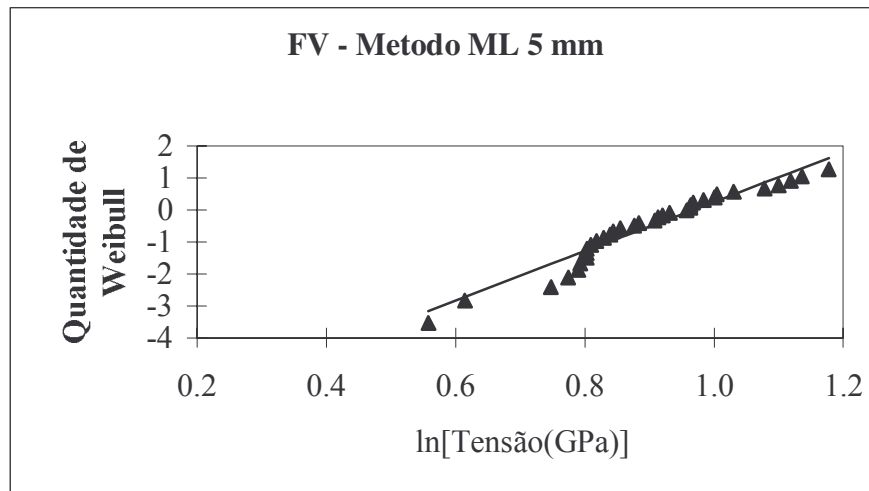
### IX.1 - Método da máxima verosimilhança – Fibras de vidro

C. ref. (mm)	nº de pontos	Parâmetros de Weibull		
		m	$\sigma_0$	
5	34	5.492	3.378	
15	34	5.492	3.378	
30	33	5.492	3.378	
C. ref. (mm)	FI(exp)	QW (exp)	FI(teórico)	QW(teórico)
5	0.0286	-3.5409	0.1252	-2.0118
5	0.0571	-2.8329	0.1665	-1.7031
5	0.0857	-2.4123	0.3162	-0.9672
5	0.1143	-2.1090	0.3560	-0.8210
5	0.1429	-1.8698	0.3800	-0.7381
5	0.1714	-1.6710	0.3852	-0.7206
5	0.2000	-1.4999	0.4024	-0.6638
5	0.2286	-1.3490	0.4024	-0.6638
5	0.2571	-1.2132	0.4024	-0.6638
5	0.2857	-1.0892	0.4131	-0.6295
5	0.3143	-0.9747	0.4277	-0.5832
5	0.3429	-0.8678	0.4480	-0.5206
5	0.3714	-0.7672	0.4662	-0.4657
5	0.4000	-0.6717	0.4741	-0.4420
5	0.4286	-0.5805	0.4950	-0.3810
5	0.4571	-0.4928	0.5364	-0.2631
5	0.4857	-0.4080	0.5510	-0.2221
5	0.5143	-0.3255	0.5999	-0.0876
5	0.5429	-0.2449	0.6105	-0.0589
5	0.5714	-0.1657	0.6250	-0.0194
5	0.6000	-0.0874	0.6466	0.0394
5	0.6286	-0.0096	0.6996	0.1846
5	0.6571	0.0681	0.7102	0.2140
5	0.6857	0.1462	0.7110	0.2161
5	0.7143	0.2254	0.7185	0.2370
5	0.7429	0.3061	0.7498	0.3261
5	0.7714	0.3893	0.7816	0.4197
5	0.8000	0.4759	0.7876	0.4379
5	0.8286	0.5674	0.8326	0.5809
5	0.8571	0.6657	0.9017	0.8413
5	0.8857	0.7743	0.9272	0.9633
5	0.9143	0.8988	0.9453	1.0666
5	0.9429	1.0516	0.9592	1.1627
5	0.9714	1.2685	0.9819	1.3890

C. ref. (mm)	FI(exp)	QW (exp)	FI(teórico)	QW(teórico)
15	0.0286	-3.5409	0.0409	-3.1763
15	0.0571	-2.8329	0.1064	-2.1845
15	0.0857	-2.4123	0.1202	-2.0553
15	0.1143	-2.1090	0.1600	-1.7467
15	0.1429	-1.8698	0.1749	-1.6488
15	0.1714	-1.6710	0.1878	-1.5703
15	0.2000	-1.4999	0.1988	-1.5069
15	0.2286	-1.3490	0.1988	-1.5069
15	0.2571	-1.2132	0.2050	-1.4720
15	0.2857	-1.0892	0.2050	-1.4720
15	0.3143	-0.9747	0.2102	-1.4442
15	0.3429	-0.8678	0.2448	-1.2704
15	0.3714	-0.7672	0.2563	-1.2169
15	0.4000	-0.6717	0.2674	-1.1673
15	0.4286	-0.5805	0.2796	-1.1149
15	0.4571	-0.4928	0.2796	-1.1149
15	0.4857	-0.4080	0.2796	-1.1149
15	0.5143	-0.3255	0.2921	-1.0630
15	0.5429	-0.2449	0.2921	-1.0630
15	0.5714	-0.1657	0.3305	-0.9132
15	0.6000	-0.0874	0.3723	-0.7643
15	0.6286	-0.0096	0.3885	-0.7095
15	0.6571	0.0681	0.4903	-0.3946
15	0.6857	0.1462	0.5329	-0.2730
15	0.7143	0.2254	0.5687	-0.1731
15	0.7429	0.3061	0.6095	-0.0616
15	0.7714	0.3893	0.6622	0.0818
15	0.8000	0.4759	0.6727	0.1106
15	0.8286	0.5674	0.7175	0.2345
15	0.8571	0.6657	0.7239	0.2523
15	0.8857	0.7743	0.7866	0.4348
15	0.9143	0.8988	0.8611	0.6801
15	0.9429	1.0516	0.9568	1.1445
15	0.9714	1.2685	0.9929	1.5985



C. ref. (mm)	FI(exp)	QW (exp)	FI(teórico)	QW(teórico)
30	0.0294	-3.5115	0.0274	-3.5832
30	0.0588	-2.8031	0.0801	-2.4832
30	0.0882	-2.3819	0.0801	-2.4832
30	0.1176	-2.0781	0.0974	-2.2782
30	0.1471	-1.8384	0.1208	-2.0498
30	0.1765	-1.6391	0.1264	-2.0017
30	0.2059	-1.4674	0.1757	-1.6440
30	0.2353	-1.3158	0.1757	-1.6440
30	0.2647	-1.1793	0.2698	-1.1570
30	0.2941	-1.0547	0.2698	-1.1570
30	0.3235	-0.9394	0.2944	-1.0536
30	0.3529	-0.8317	0.2944	-1.0536
30	0.3824	-0.7301	0.2944	-1.0536
30	0.4118	-0.6337	0.3146	-0.9737
30	0.4412	-0.5414	0.3471	-0.8524
30	0.4706	-0.4526	0.3681	-0.7788
30	0.5000	-0.3665	0.3762	-0.7510
30	0.5294	-0.2827	0.4083	-0.6447
30	0.5588	-0.2005	0.4989	-0.3698
30	0.5882	-0.1196	0.5360	-0.2642
30	0.6176	-0.0394	0.5360	-0.2642
30	0.6471	0.0406	0.5925	-0.1080
30	0.6765	0.1209	0.6788	0.1271
30	0.7059	0.2019	0.7301	0.2699
30	0.7353	0.2845	0.7452	0.3128
30	0.7647	0.3694	0.8929	0.8038
30	0.7941	0.4577	0.8978	0.8246
30	0.8235	0.5508	0.9008	0.8376
30	0.8529	0.6507	0.9008	0.8376
30	0.8824	0.7608	0.9089	0.8738
30	0.9118	0.8870	0.9202	0.9276
30	0.9412	1.0414	0.9922	1.5810
30	0.9706	1.2603	0.9969	1.7549

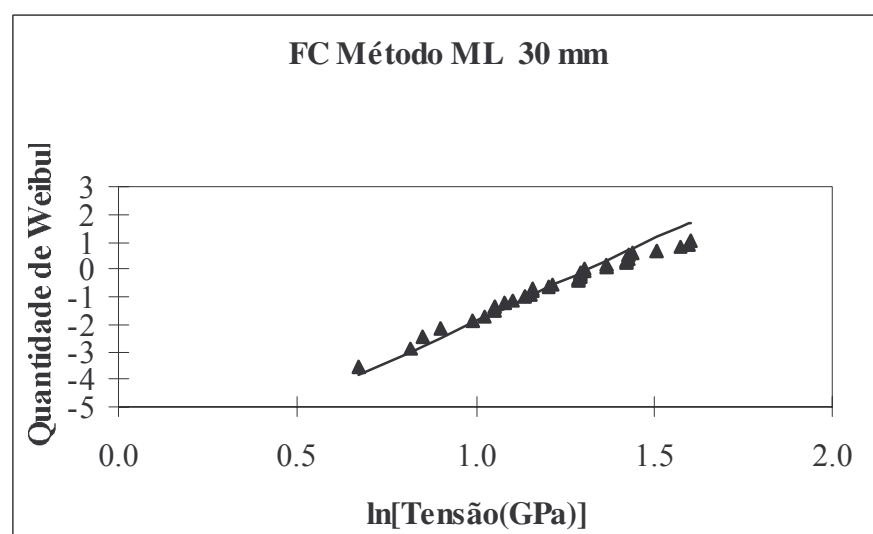
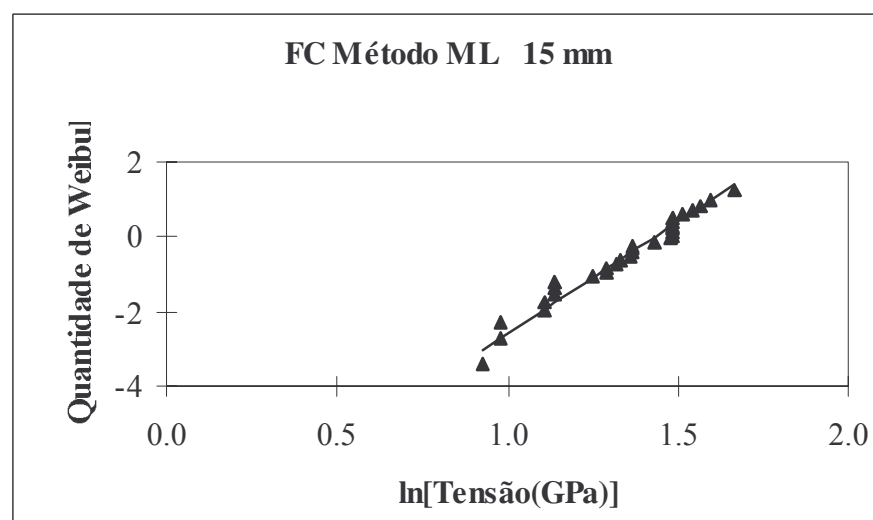
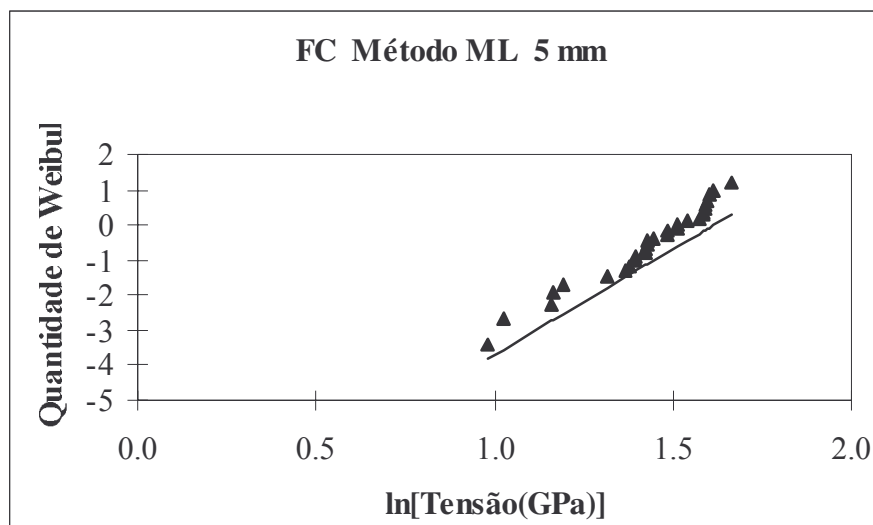


## IX.2 - Método da máxima verosimilhança – Fibras de carbono

C. ref. (mm)	nº de pontos	Parâmetros de Weibull		
		m	$\sigma_0$	
5	29	6.011	6.573	
15	30	6.011	6.573	
30	35	6.011	6.573	
C. ref. (mm)	FI(exp)	QW (exp)	FI(teórico)	QW(teórico)
5	0.0333	-3.3843	0.0220	-3.8054
5	0.0667	-2.6738	0.0280	-3.5627
5	0.1000	-2.2504	0.0628	-2.7358
5	0.1333	-1.9442	0.0651	-2.6982
5	0.1667	-1.7020	0.0764	-2.5320
5	0.2000	-1.4999	0.1530	-1.7957
5	0.2333	-1.3254	0.2033	-1.4817
5	0.2667	-1.1707	0.2146	-1.4209
5	0.3000	-1.0309	0.2353	-1.3158
5	0.3333	-0.9027	0.2353	-1.3158
5	0.3667	-0.7836	0.2738	-1.1399
5	0.4000	-0.6717	0.2738	-1.1399
5	0.4333	-0.5657	0.2805	-1.1110
5	0.4667	-0.4642	0.2805	-1.1110
5	0.5000	-0.3665	0.3050	-1.0112
5	0.5333	-0.2716	0.3651	-0.7891
5	0.5667	-0.1788	0.3690	-0.7755
5	0.6000	-0.0874	0.4220	-0.6012
5	0.6333	0.0033	0.4220	-0.6012
5	0.6667	0.0940	0.4776	-0.4319
5	0.7000	0.1856	0.5394	-0.2547
5	0.7333	0.2790	0.5661	-0.1803
5	0.7667	0.3752	0.5661	-0.1803
5	0.8000	0.4759	0.5795	-0.1435
5	0.8333	0.5832	0.5795	-0.1435
5	0.8667	0.7006	0.5929	-0.1069
5	0.9000	0.8340	0.6018	-0.0826
5	0.9333	0.9962	0.6283	-0.0103
5	0.9667	1.2241	0.7383	0.2932

C. ref. (mm)	FI(exp)	QW (exp)	FI(teórico)	QW(teórico)
15	0.0323	-3.4176	0.0471	-3.0305
15	0.0645	-2.7077	0.0646	-2.7068
15	0.0968	-2.2849	0.0646	-2.7068
15	0.1290	-1.9794	0.1331	-1.9465
15	0.1613	-1.7379	0.1331	-1.9465
15	0.1935	-1.5366	0.1565	-1.7705
15	0.2258	-1.3628	0.1565	-1.7705
15	0.2581	-1.2090	0.1565	-1.7705
15	0.2903	-1.0702	0.2798	-1.1141
15	0.3226	-0.9430	0.3495	-0.8439
15	0.3548	-0.8250	0.3495	-0.8439
15	0.3871	-0.7143	0.3972	-0.6810
15	0.4194	-0.6095	0.4220	-0.6012
15	0.4516	-0.5095	0.4785	-0.4292
15	0.4839	-0.4134	0.4943	-0.3831
15	0.5161	-0.3203	0.4943	-0.3831
15	0.5484	-0.2295	0.4943	-0.3831
15	0.5806	-0.1404	0.6275	-0.0124
15	0.6129	-0.0523	0.7296	0.2685
15	0.6452	0.0355	0.7441	0.3095
15	0.6774	0.1235	0.7441	0.3095
15	0.7097	0.2125	0.7441	0.3095
15	0.7419	0.3035	0.7441	0.3095
15	0.7742	0.3975	0.7488	0.3232
15	0.8065	0.4961	0.7488	0.3232
15	0.8387	0.6013	0.8069	0.4974
15	0.8710	0.7167	0.8574	0.6667
15	0.9032	0.8482	0.8905	0.7938
15	0.9355	1.0083	0.9325	0.9917
15	0.9677	1.2337	0.9837	1.4146

C. ref. (mm)	FI(exp)	QW (exp)	FI(teórico)	QW(teórico)
30	0.0278	-3.5695	0.0206	-3.8718
30	0.0556	-2.8619	0.0478	-3.0157
30	0.0833	-2.4417	0.0586	-2.8066
30	0.1111	-2.1389	0.0784	-2.5060
30	0.1389	-1.9002	0.1331	-1.9464
30	0.1667	-1.7020	0.1596	-1.7493
30	0.1944	-1.5314	0.1828	-1.6004
30	0.2222	-1.3811	0.1862	-1.5794
30	0.2500	-1.2459	0.2158	-1.4141
30	0.2778	-1.1226	0.2400	-1.2931
30	0.3056	-1.0088	0.2886	-1.0774
30	0.3333	-0.9027	0.3125	-0.9818
30	0.3611	-0.8029	0.3223	-0.9440
30	0.3889	-0.7083	0.3223	-0.9440
30	0.4167	-0.6180	0.4012	-0.6678
30	0.4444	-0.5314	0.4236	-0.5962
30	0.4722	-0.4477	0.5648	-0.1839
30	0.5000	-0.3665	0.5648	-0.1839
30	0.5278	-0.2873	0.5769	-0.1508
30	0.5556	-0.2096	0.5769	-0.1508
30	0.5833	-0.1330	0.5769	-0.1508
30	0.6111	-0.0571	0.6009	-0.0851
30	0.6389	0.0184	0.6009	-0.0851
30	0.6667	0.0940	0.7389	0.2947
30	0.6944	0.1703	0.7389	0.2947
30	0.7222	0.2476	0.8533	0.6519
30	0.7500	0.3266	0.8533	0.6519
30	0.7778	0.4082	0.8573	0.6663
30	0.8056	0.4932	0.8573	0.6663
30	0.8333	0.5832	0.8765	0.7380
30	0.8611	0.6801	0.9576	1.1508
30	0.8889	0.7872	0.9904	1.5371
30	0.9167	0.9102	0.9957	1.6970
30	0.9444	1.0614	0.9963	1.7213



## ANEXO X- Teste de Kolmogorov-Smirnov (K-S)

### X.1 - Fibras de vidro

		v.reduzi da	tabela	E=nσy/σ					
Classe x	O (freq)	z	y	Y=E	O/n (freq)	E/n (freq)	O (acum)	E (acum)	(O-E)
175	0	-2.206	0.035	5.524	0.000	0.009	0.000	0.000	0.000
225	3	-1.956	0.058	9.297	0.005	0.015	0.005	0.015	-0.010
275	13	-1.705	0.094	14.981	0.020	0.024	0.025	0.039	-0.013
325	18	-1.454	0.139	22.192	0.028	0.035	0.054	0.074	-0.020
375	56	-1.203	0.194	30.917	0.088	0.049	0.142	0.123	0.019
425	52	-0.953	0.254	40.453	0.082	0.064	0.224	0.187	0.036
475	84	-0.702	0.312	49.718	0.132	0.079	0.356	0.266	<b>0.090</b>
525	50	-0.451	0.361	57.391	0.079	0.091	0.435	0.358	0.077
575	64	-0.201	0.391	62.247	0.101	0.099	0.535	0.457	0.079
625	57	0.050	0.398	63.425	0.090	0.101	0.625	0.557	0.068
675	51	0.301	0.381	60.719	0.080	0.097	0.706	0.654	0.052
725	43	0.552	0.343	54.590	0.068	0.087	0.773	0.741	0.032
775	49	0.802	0.290	46.120	0.077	0.073	0.850	0.814	0.036
825	21	1.053	0.227	36.218	0.033	0.058	0.883	0.872	0.012
875	19	1.303	0.171	27.287	0.030	0.043	0.913	0.915	-0.002
925	14	1.554	0.12	19.104	0.022	0.030	0.935	0.945	-0.010
975	13	1.805	0.077	12.338	0.020	0.020	0.956	0.965	-0.009
1025	7	2.056	0.048	7.610	0.011	0.012	0.967	0.977	-0.010
1075	6	2.307	0.028	4.410	0.009	0.007	0.976	0.984	-0.008
1125	8	2.557	0.015	2.404	0.013	0.004	0.989	0.988	0.001
1175	4	2.808	0.008	1.226	0.006	0.002	0.995	0.990	0.005
1225	3	3.059	0.004	0.589	0.005	0.001	1.000	0.991	0.009

$$D_{cri} = 1.36 / (k)^{1/2}$$

IC 95%  $D_{cri} = 4.69$

D menor que D cri

## X.2 - Fibras de carbono

		v.reduzi da	tabela	E=nσy/σ					
Classe x	O (freq)	z	y	Y=E	O (freq)	E (freq)	O (acum)	E (acum)	(O-E)
75	0	-2.832	0.0073	3.252	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000
125	4	-2.446	0.0198	8.820	0.003	0.008	0.003	0.008	-0.004
175	23	-2.060	0.0478	21.294	0.020	0.018	0.023	0.026	-0.003
225	49	-1.674	0.0989	44.059	0.042	0.038	0.066	0.064	0.002
275	109	-1.288	0.1736	77.337	0.094	0.067	0.160	0.131	0.029
325	121	-0.902	0.2661	118.545	0.105	0.103	0.265	0.234	0.031
375	164	-0.516	0.3485	155.254	0.142	0.135	0.407	0.369	0.039
425	173	-0.130	0.3956	176.236	0.150	0.153	0.557	0.521	0.036
475	187	0.256	0.3857	171.826	0.162	0.149	0.719	0.670	<b>0.049</b>
525	124	0.643	0.3251	144.829	0.107	0.126	0.827	0.796	0.031
575	84	1.029	0.2347	104.557	0.073	0.091	0.899	0.886	0.013
625	46	1.415	0.1476	65.755	0.040	0.057	0.939	0.943	-0.004
675	35	1.801	0.079	35.194	0.030	0.030	0.970	0.974	-0.004
725	17	2.187	0.0363	16.171	0.015	0.014	0.984	0.988	-0.003
775	11	2.573	0.0147	6.549	0.010	0.006	0.994	0.993	0.000
825	5	2.959	0.005	2.227	0.004	0.002	0.998	0.995	0.003
875	2	3.345	0.0015	0.668	0.002	0.001	1.000	0.996	0.004

$$D_{cri} = 1.36 / (k)^{1/2}$$

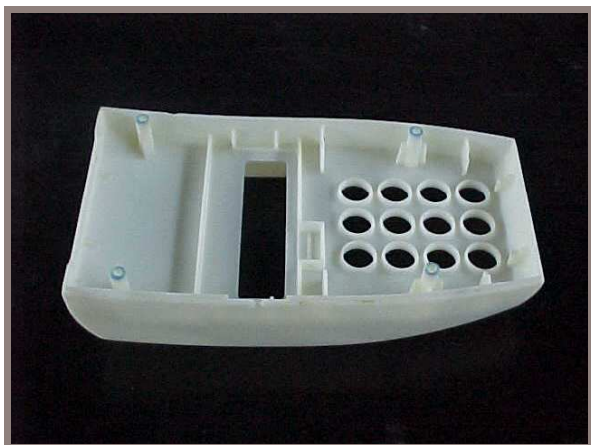
IC 95%  $D_{cri} = 0.04$

D menor que D cri



## ANEXO XI - Moldes-protótipo executados

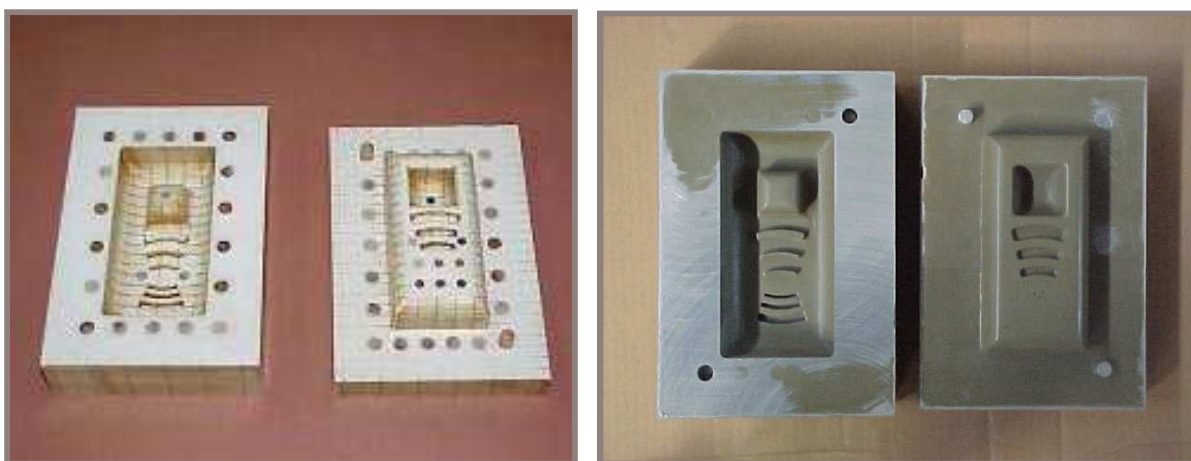
### XI.1 - Projecto FARAF



**Figura XI.1** - Modelo de um componente de terminal Multibanco em ABS maquinado por HSM e respectivo molde.

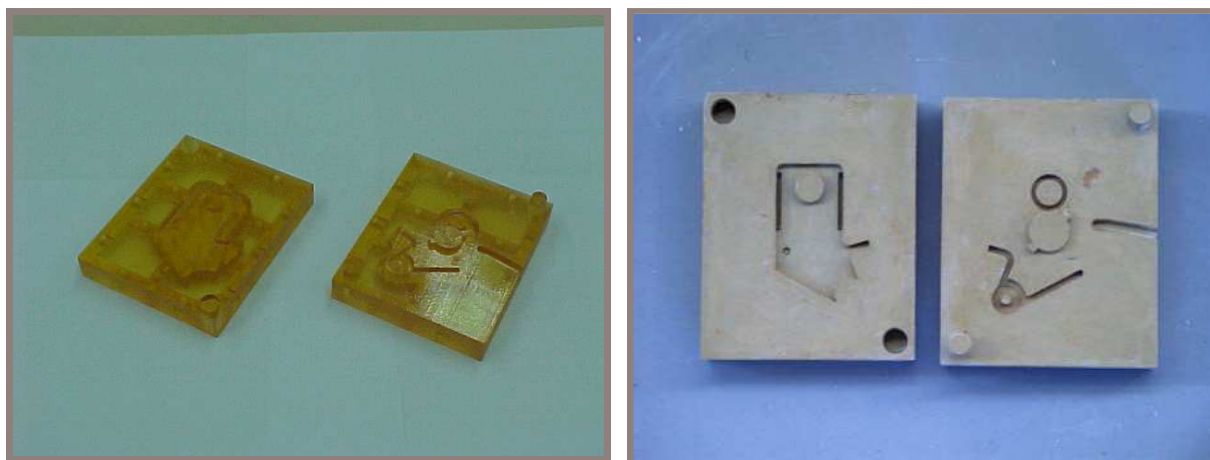


**Figura XI.2** - Terminal Multibanco comercializado.

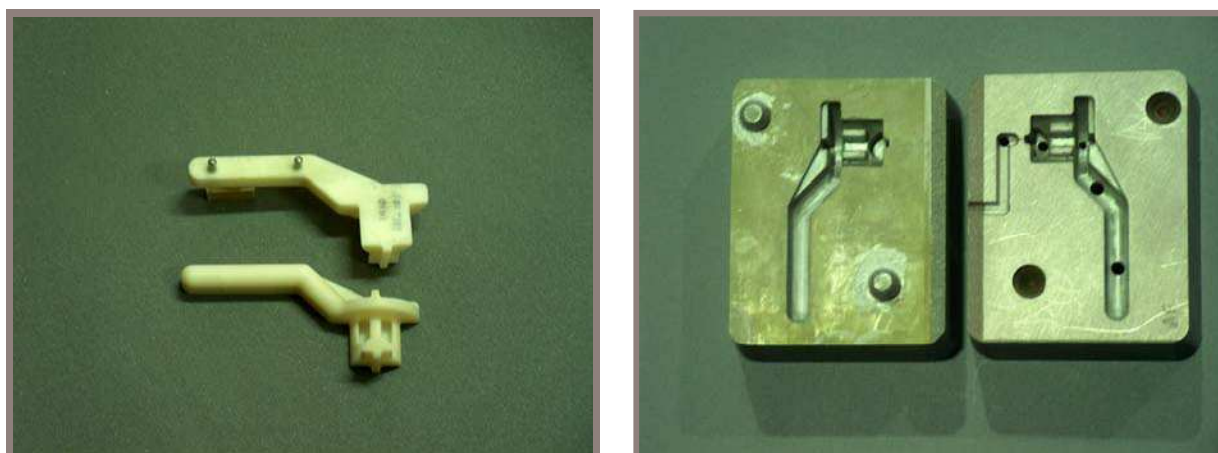


**Figura XI.3** - Modelo em LOM e respectivo molde em resina.

## XI.2 - Projecto FRF



**Figura XI.4** - Modelo em Object Quadra e respectivo molde.



**Figura XI.5** - Modelo de um trinco em ABS maquinado em HSM e respectivos moldes.

## ANEXO XII – Determinação dos custos dos moldes baseados em resinas epoxídicas

**Tabela XII.1** Descrição dos custos parcelares relativos à produção da moldação em resina epoxídica compósita de um trinco destinada à injeção de termoplásticos.

FASES	DESCRIÇÃO	CUSTOS (euros)
SILICONES	Silicone+catalizador [€/kg] x quantidade [kg]	15.00 €/kg x 1.8 kg=27.00 €
	Vácuo [€/h] x tempo [h]	38.82 €/Hx0.17 h=6.60 €
	Madeira [€/ m <sup>2</sup> ] x quantidade [m <sup>2</sup> ]	11.67 €/ m <sup>2</sup> x 0.057 m <sup>2</sup> + 21.50 €/ m <sup>2</sup> x0.062 m <sup>2</sup> +28.00 €/m <sup>2</sup> x0.065 m <sup>2</sup> = 3.82 €
	Mão-de-obra [€/h] x tempo [h]	7.50 €/ h x 3.5 h = 26.25 €
	Custo total	63.67 €
MOLDAÇÃO EM RESINA	Resina + catalizador [€/kg] x quantidade [kg]	24.6 €/kg x 1.5 = 36.9 €
	Pó de Alumínio P200	7.35 €/kg x 3 = 21.75€
	Vácuo [€/h] x tempo [h]	38.82 €/H x 2 h = 77.64 €
	Madeira [€/ m <sup>2</sup> ] x quantidade [m <sup>2</sup> ]	14.29 €/ m <sup>2</sup> x 0.080 m <sup>2</sup> =1.14 €
	Mão-de-obra [€/h] x tempo [h]	7.50 €/ h x 6 h = 45.00 €
	Cura [€/h] x tempo [h]	1 €/ h x 14 h = 14 €
	Pós-cura [€/h] x tempo [h]	4.50 €/ h x 3.5 h = 15.75 €
	Custo total	212.18 €
CUSTO TOTAL	Modelo do trinco em ABS	350 € (56%)
	<i>Silicones</i>	<i>63.67</i>
	Moldações em resina	241.93
	Custo total sem silicone	562.18
	<i>Custo total com silicone</i>	<i>625.85</i>

### **ANEXO XIII - Moldes metálicos baseados em moldações cerâmicas (microfissuração por ignição)**

Trata-se de uma tecnologia que permite o fabrico de moldes metálicos a partir do vazamento de uma liga metálica sobre cavidades moldantes executadas em gesso ou cerâmicos. Embora não sendo possível obter o rigor dimensional de um molde metálico maquinado, constitui uma tecnologia que permite produzir protótipos no mesmo material e numa ferramenta com características semelhantes às do molde definitivo.

As moldações de gesso são usadas para vazamentos de metais e ligas de baixo ponto de fusão (exemplo, ligas de zinco e alumínio) e vidro. Sobre um modelo contido numa caixa de moldação é vazado uma suspensão à base de sulfato de cálcio (gesso) que após a solidificação constitui o molde de vazamento para uma liga metálica. O gesso tem uma permeabilidade baixa que frequentemente obriga a aplicar vácuo.

Combinando esta tecnologia com a tecnologia das moldações de silicone obtém-se uma redução de cerca de 10 por cento dos custos de uma ferramenta de produção. Este sistema conhecido por RPM (Rubber Plaster Mold Casting) consiste em criar um modelo da peça, a partir do qual se obtém um modelo negativo em silicone. Depois de adicionado o sistema de gragem, vaza-se o gesso líquido, que depois de consolidado constitui o molde para vazamento das peças em ligas metálicas de baixo ponto de fusão. Apesar do molde de gesso ser destruído durante a extracção das peças, a ferramenta em borracha de silicone permite realizar dezenas de moldes de gesso, correspondentes ao número de protótipos ou peças pretendidas.

As moldações cerâmicas são tecnologias semelhantes às moldações com gesso. A diferença reside no custo mais elevado das moldações cerâmicas e no facto de suportarem ligas de ponto de fusão mais elevado, constituindo assim uma solução de “hard tooling”.

Em moldes de grande tamanho pode utilizar-se uma formulação compósita constituída pelo material cerâmico próximo da superfície e um material mais grosseiro, económico e reusável para enchimento, o que pode reduzir significativamente o custo da moldação.

Actualmente, as formulações de moldação cerâmica baseiam-se em ligantes formados por uma suspensão coloidal de sílica em álcool (silicato de etilo hidrolizado) que permite aumentar a resistência do material em verde. Os componentes da barbotina são constituídos pelo refractário em pó, o silicato

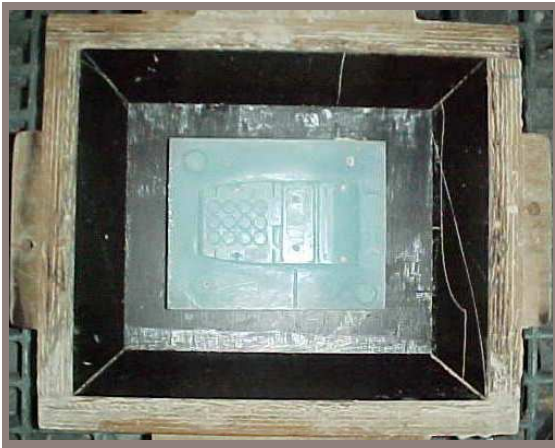
de etilo hidrolizado e um agente líquido catalisador. Após o endurecimento (por gelificação) da suspensão, o álcool deve ser imediatamente queimado, o que provoca a cura de um ligante termoendurecido. Nesta fase dá-se um fenómeno de microfissuração por ignição (ignition microcrazing) que evita a contracção do material e aumenta a permeabilidade e a resistência ao choque térmico. Posteriormente, o material cerâmico é sinterizado antes do vazamento.

No fabrico de ferramentas de “hard tooling” por esta técnica, usa-se, em geral, um molde em silicone obtido a partir da modelo da peça. Vaza-se, em seguida, a barbotina cerâmica, que depois de consolidada e sinterizada origina o molde que permite finalmente, obter a ferramenta metálica final. Os insertos podem ser acabados em esquadria e montados num molde de base normalizado. O sistema de gitos e os canais dos ejectores podem também ser maquinados por corte. As Figuras XIII.1 a XIII.3 ilustram as etapas deste processo.



(a) (b)  
**Figura XIII.1** (a) Modelo de precisão obtido por maquinagem de corte (HSM) – caixa Multibanco; (b) Modelo de silicone que facilita a desmoldação.





(a)



(b)

**Figura XIII.2** (a) Colocação do modelo numa caixa de moldação. A inclinação das paredes destina-se a facilitar a extracção do cerâmico em verde; (b) A barbotina cerâmica (agregado cerâmico, ligante e catalisador) é vazada sobre o modelo. Em seguida sofre uma reacção de gelificação e queima. A reacção de microfissuração por queima reduz a contracção do material a valores muito reduzidos.



(a)



(b)

**Figura XIII.3** (a) Após a sinterização do cerâmico a alta temperatura, o molde é fechado e procede-se ao enchimento com metal fundido; (b) Molde metálico vazado em bruto pronto para ser limpo, rebarbado e maquinado.

## ANEXO XIV - Lista de actividades desenvolvidas no âmbito do doutoramento

### CANDIDATURAS E PARTICIPAÇÃO EM PROJECTOS DE INVESTIGAÇÃO

- Projecto “*Desenvolvimento de um processo de fabrico rápido indirecto de ferramentas baseado em compósitos de matriz polimérica*”. Aprovado e financiado com a designação POCTI/EME/41199/2001 integrado no Programa Operacional Ciência, Tecnologia, Inovação da Fundação para a Ciência e a Tecnologia. Duração 01/01/02 - 31/12/04.
- Projecto “Desenvolvimento de Materiais Pulverometalúrgicos para o Fabrico Rápido Indirecto de Ferramentas”, submetido ao Programa Operacional Ciência, Tecnologia, Inovação da Fundação para a Ciência e a Tecnologia, 2000.
- Colaboração no projecto mobilizador nacional FRF (Fabrico Rápido de Ferramentas)

### ARTIGOS CIENTÍFICOS EM REVISTAS INTERNACIONAIS (COM REFEREE)

- P.V. Vasconcelos, F. Jorge Lino e Rui Neto (2002), “The Importance of Rapid Tooling in Product Development”, Key Engineering Materials - Advanced Materials Forum I, Vol. 169-172.
- P.V. Vasconcelos, F. Jorge Lino, Rui Neto e Paula Henrique (2004), “Contribution of the Phase-Matrix Interface in the Behaviour of Aluminium Filled Epoxies”, Advanced Materials Forum II, 635-638.
- P.V. Vasconcelos, F. Jorge Lino, Ferrie van Hattum e Rui Neto (2004), “Mathematical Models for Particulate Filled and Milled Fibre Reinforced Composites”, Advanced Materials Forum II, 742-745.
- P.V. Vasconcelos, F. Jorge Lino, António M. Baptista e Rui Neto, “Tribological study of epoxy based composites for Rapid Tooling” (submetido à revista Wear).
- P.V. Vasconcelos, F. Jorge Lino, António Magalhães e Rui Neto, “Impact fracture study of epoxy-based composites with aluminium particles and milled fibres” (sumetido ao Journal of Materials Processing Technology).

### ARTIGOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS (SEM REFEREE)

- F. Jorge Lino, Rui J. L. Neto, M. T. Vasconcelos, P.V. Vasconcelos, Acácio V. Pereira, Elisabete C. Silva (2000), “Diluição de Fronteiras entre o Design e a Indústria através da Prototipagem Rápida – Um Caso de Estudo”, Cadernos Empresariais Nº7, pp. 58-63
- F. Jorge Lino, Rui J. L. Neto, M. T. Vasconcelos, P.V. Vasconcelos, M. J. Azevedo, Acácio V. Pereira, Elisabete C. Silva (2001), “Design Interaction with Industry Through Rapid Prototyping ”, Ciência e Tecnologia dos Materiais (revista da SPM), Vol. 13, Nº 4, pp. 40-45
- P.V. Vasconcelos, F. Jorge Lino e Rui Neto (2001), “O Fabrico Rápido de Ferramentas ao Serviço da Engenharia Concorrente”, Tecnometal, 136 (Set-Out de 2001), pp. 17-21



- P.V. Vasconcelos, F. Jorge Lino e Rui Neto (2001), “Fabrico Rápido de Ferramentas Utilizando Resinas Carregadas”, Actas das 1<sup>as</sup> Jornadas Politécnicas de Engenharia, 14-15/11/01, ESTG de Leiria.
- P.V. Vasconcelos, F. Jorge Lino e Rui Neto (2002), “Optimization of Resin Tooling Processing – Aluminium Filled and Fiber Reinforced Epoxies”, Proceedings of CIMTEC 2002 (International Conferences on Modern Materials & Technologies)-3rd Forum on New Materials, Part V – Advanced Inorganic Fiber Composites for Structural Applications, Florença, em 14-19/07/02.
- P.V. Vasconcelos, F. Jorge Lino, M. T. Vasconcelos e Rui Neto (2002), “Design and Rapid Prototyping Evolution”, Proceedings of RPD 2002 – Rapid Product Development Event: Advanced Solutions and Development integrado na Semana Moldes 2002, Marinha Grande, 8 a 9/10/02.
- P.V. Vasconcelos, F. Jorge Lino e Rui Neto (2002), “Efeito da Granulometria do Alumínio no Comportamento de Resinas Carregadas”, Proceedings of RPD 2002 – Rapid Product Development Event: Advanced Solutions and Development integrado na Semana Moldes 2002, Marinha Grande, 8 a 9/10/02.
- P.V. Vasconcelos, F. Jorge Lino e Rui Neto (2002), “Utilização de Fibras Moídas no Fabrico de Ferramentas de Matriz Polimérica”, Actas das 2<sup>as</sup> Jornadas Politécnicas de Engenharia, 13-14/11/02, EST de Setúbal.
- M. T. Vasconcelos, P.V. Vasconcelos, F. Jorge Lino, Rui J. L. Neto (2003), “As Sinergias da Prototipagem Rápida e da Internet para um Design Optimizado”, Actas do Congresso Use(r) Design, 27 a 30/03/03, Lisboa
- Acácio Pereira, Elizabeth C. Silva, M. T. Vasconcelos, P.V. Vasconcelos e F. Jorge Lino (2003), “Design, Indústria e Tecnologia de Ponta. Um Caso de Estudo na Estratégia Educativa do Design do Produto”, Actas do Congresso Use(r) Design, 27 a 30/03/03, Lisboa
- P.V. Vasconcelos, F. Jorge Lino, Rui Neto e Armanda Teixeira (2003), “Glass and Carbon Fiber Reinforced Hybrid Composites for Epoxy Tooling”, revista Structure, Struers, 40, pp. 3-5.
- P.V. Vasconcelos, F. Jorge Lino, Rui Neto (2004), “Importance of the Vacuum in Rapid Tooling of Polymeric-Based Moulds”, Proceedings of RPD 2004 - Rapid Product Development on Agile Development for Productivity 12 a 13/10/2004, Marinha Grande.

## COMUNICAÇÕES E INTERVENÇÕES EM CONGRESSOS E REUNIÕES CIENTÍFICAS

- M. T. Vasconcelos, P.V. Vasconcelos, F. Jorge Lino, Rui J. L. Neto, Acácio V. Pereira, Elisabete C. Silva (2000), “Interacción entre Diseño, Industria y Tecnologia Avanzada. Despertar de Sinergias en la Estrategia Educativa del Diseño del Producto”, Sexto Encuentro de Diseño, Havana, 07 a 09/06/00.
- P.V. Vasconcelos, F. Jorge Lino e Rui Neto (2001), “The Importance of Rapid Tooling in Product Development”, Materiais 2001, 1<sup>o</sup> Simpósio de Materiais Internacional, SPM, Coimbra, 9 a 11/04/01.
- P.V. Vasconcelos, M. T. Vasconcelos (2001), “Prototipagem Rápida, Design e Internet”, “Encontro sobre Tecnologias para o Design do Século XXI”, Auditório Principal da ESTG do IPVC de Viana do Castelo, 05/11/01
- P.V. Vasconcelos, F. Jorge Lino e Rui Neto (2001), “Fabrico Rápido de Ferramentas Utilizando Resinas Carregadas”, 1<sup>as</sup> Jornadas Politécnicas de Engenharia, 14-15/11/01, ESTG de Leiria.
- P.V. Vasconcelos, F. Jorge Lino e Rui Neto (2002), “Optimization of Resin Tooling Processing – Aluminium Filled and Fiber Reinforced Epoxies”, CIMTEC 2002 (International Conferences on

Modern Materials & Technologies)-3rd Forum on New Materials, Part V – Advanced Inorganic Fiber Composites for Structural Applications, Florença, em 14-19/07/02.

- M. T. Vasconcelos, P.V. Vasconcelos, F. Jorge Lino, Rui J. L. Neto (2002), “The Contribution of the New Technologies to the 21st-Century Design”, III Reunión Científica Internacional de Historiadores y Estudiosos del diseño” em ITU (Istambul) em 9-12/07/02
- P.V. Vasconcelos, F. Jorge Lino, M. T. Vasconcelos e Rui Neto (2002), “Design and Rapid Prototyping Evolution”, RPD 2002 – Rapid Product Development Event: Advanced Solutions and Development integrado na Semana Moldes 2002, Marinha Grande, 8 a 9/10/02.
- P.V. Vasconcelos, F. Jorge Lino e Rui Neto (2002), “Efeito da Granulometria do Alumínio no Comportamento de Resinas Carregadas”, RPD 2002 – Rapid Product Development Event: Advanced Solutions and Development integrado na Semana Moldes 2002, Marinha Grande, 8 a 9/10/02.
- P.V. Vasconcelos, F. Jorge Lino e Rui Neto (2002), “Utilização de Fibras Moídas no Fabrico de Ferramentas de Matriz Polimérica”, 2<sup>as</sup> Jornadas Politécnicas de Engenharia, 13-14/11/02, EST de Setúbal.
- M. T. Vasconcelos, P.V. Vasconcelos, F. Jorge Lino, Rui J. L. Neto (2003), “As Sinergias da Prototipagem Rápida e da Internet para um Design Optimizado”, Congresso Use(r) Design, 27 a 30/03/03, Lisboa
- Acácio Pereira, Elizabeth C. Silva, M. T. Vasconcelos, P.V. Vasconcelos e F. Jorge Lino (2003), “Design, Indústria e Tecnologia de Ponta. Um Caso de Estudo na Estratégia Educativa do Design do Produto”, Congresso Use(r) Design, 27 a 30/03/03, Lisboa
- M. T. Vasconcelos e P.V. Vasconcelos (2003), “Design, Inovação e Qualidade”, Seminário Crise-Medidas de Acção, Associação Industrial do Minho, 05/06/03.
- P.V. Vasconcelos, F. Jorge Lino, M. T. Vasconcelos, Design, Inovação e Prototipagem Rápida (2004), conferência Culturarca ARCA-E.U.A.C. (Escola Universitária Artística de Coimbra), 21/04/04
- P.V. Vasconcelos, F. Jorge Lino, Rui Neto (2004), “Importance of the Vacuum in Rapid Tooling of Polymeric-Based Moulds”, RPD 2004 - Rapid Product Development on Agile Development for Productivity 12 a 13/10/2004, Marinha Grande.
- P. V. Vasconcelos, F. Jorge Lino, Rui Neto (2004), “Estudo de injeção de termoplásticos em moldes produzidos em compósitos de base epoxídica de alta temperatura”; Jornadas Politécnicas de Engenharia JPE04, 16-17 Novembro 2004 (aceite)
- P. V. Vasconcelos, F. Jorge Lino, António Magalhães, Rui J. L. Neto (2004), Impact Fracture Study of Filled Epoxy Resins”, XII Convención Científica de Ingeniería y Arquitectura (CCIA 2004), Havana, 30/12/04
- F. Jorge Lino, P. V. Vasconcelos, Rui J. L. Neto (2005), “Indirect Rapid Tooling with Aluminium and Milled Fibre Reinforced Resins”, ICIT 2005, 5th Int. Conference on Industrial Tools, Velenje, Eslovénia (submetido).

## PARTICIPAÇÃO EM CONCURSOS E PRÉMIOS

- 3º prémio no concurso internacional de preparação de amostras compósitas para materialografia “Article Contest on Composite Materials” organizado pela Struers, com o artigo “Glass and Carbon Fibre Reinforced Hybrid Composites for Epoxy Tooling” (2003)

- 2004 International Metallographic Contest. Posters apresentados: Carbon and Glass Fibre Reinforced Hybrid Composites (class 2); Aluminium Filled and Milled Fibre Reinforced Composites for Epoxy Tooling (class 3); Birefringence of Sized Glass Fibres obtained in Fragmentation Tests (class 7).

## ORGANIZAÇÃO DE CONFERÊNCIAS

- Organização do “Encontro sobre Tecnologias para o Design do Século XXI”, Auditório Principal da ESTG do IPVC de Viana do Castelo, 05/11/01

## FREQUÊNCIA DE ENCONTROS, CURSOS E SEMINÁRIOS

- Curso de Caracterização de Materiais, ESTG de Leiria, 23/10/02
- 1<sup>as</sup> Jornadas de Análise Térmica e Calorimetria, ESTG de Leiria, 24-25/10/02
- “Users Meeting Distrim/Catia Solutions – 2001”, Centimfe, Marinha Grande, 29/05/2001
- Seminário de RP e RT, Centimfe, Marinha Grande, 17-18/05/01
- Seminário de Divulgação dos Resultados do Projecto RNPR, Centimfe, Marinha Grande, 14/09/2000